

THÈSES PRÉSENTÉES
À L'UNIVERSITÉ DE NANCY I POUR
OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
ÈS-SCIENCES PHYSIQUES PAR
André TARDIF, INGÉNIEUR
CIVIL DES MINES.

PREMIÈRE THÈSE

CINETIQUE DES REACTIONS DU PENTANE ET DE LA VAPEUR
D'EAU SOUS 10^{-7} A 10^{-4} TORR A LA SURFACE DU TANTALE
ET DE SES COMPOSÉS Ta_2C , TaC , Ta_2O_5 , DE 1300 A 2300 K

DEUXIÈME THÈSE

RECRISTALLISATION DES MÉTAUX

Soutenues le 17 Mars 1972 devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. P. LE GOFF

A. CASSUTO

B. ROQUES

Invité : M. J. BARDOLLE

THÈSE DE DOCTORAT
 EN SCIENCES DE LA NATURE
 DÉPOSÉE À LA BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY I
 LE 15 JANVIER 1979
 PAR M. J. L. L.

PREMIER VOLUME

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE LA
 RÉACTION DE LA NITROXYLATION DE LA NITROXYLATION
 DE LA NITROXYLATION DE LA NITROXYLATION DE LA NITROXYLATION
 DE LA NITROXYLATION DE LA NITROXYLATION DE LA NITROXYLATION

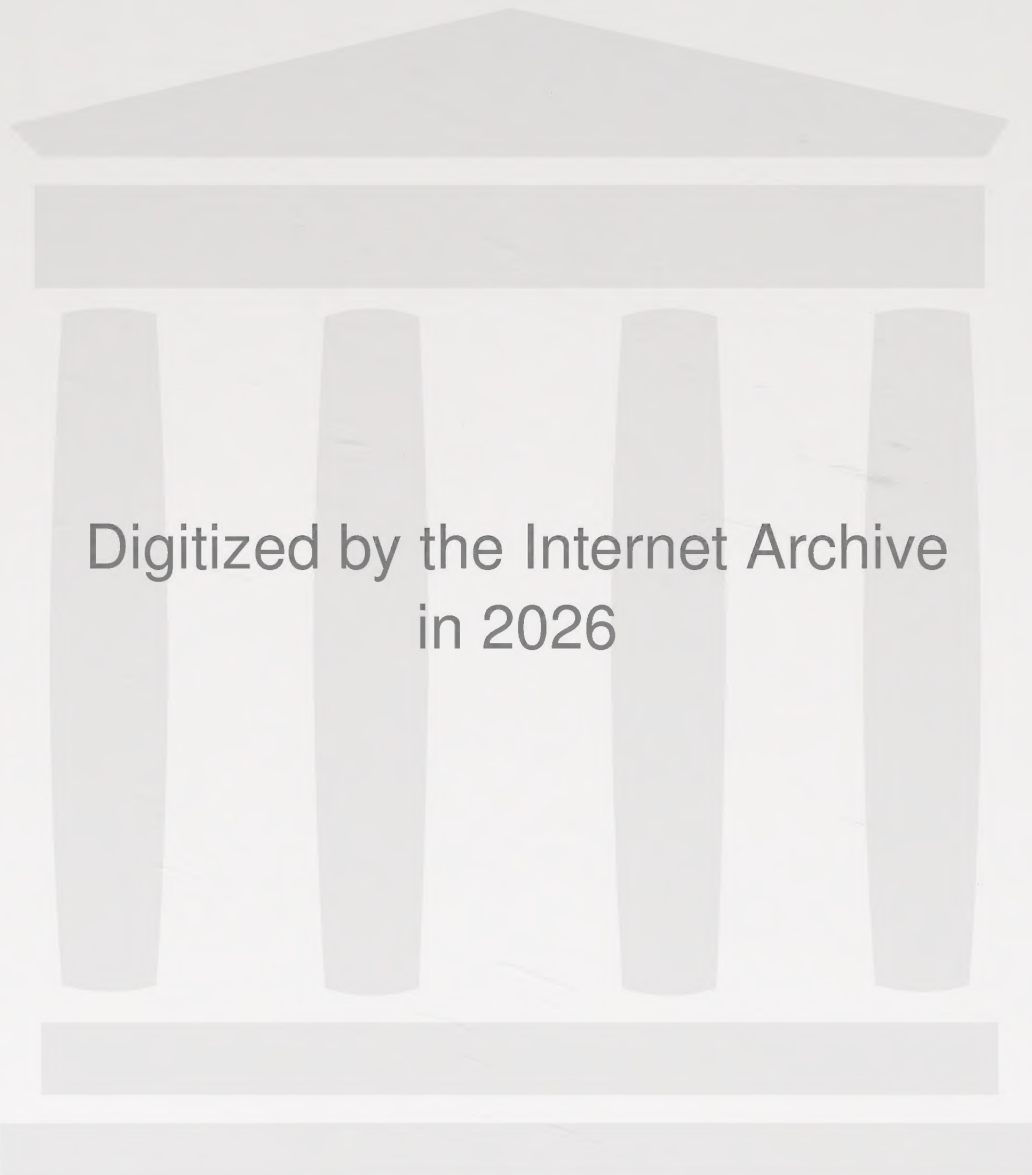
DEUXIÈME VOLUME

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE LA

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE LA

LOUDART & CLÉMENT
 RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
 Tél. 52.80.09 - NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0018

THÈSES PRÉSENTÉES
A L'UNIVERSITÉ DE NANCY I POUR
OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
ÈS-SCIENCES PHYSIQUES PAR
André TARDIF, INGÉNIEUR
CIVIL DES MINES.

PREMIÈRE THÈSE

CINETIQUE DES REACTIONS DU PENTANE ET DE LA VAPEUR
D'EAU SOUS 10^{-7} A 10^{-4} TORR A LA SURFACE DU TANTALE
ET DE SES COMPOSÉS Ta_2C , TaC , Ta_2O_5 , DE 1300 A 2300 K

DEUXIÈME THÈSE

RECRISTALLISATION DES MÉTAUX

Soutenues le 17 Mars 1972 devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. J. AUBRY
Examineurs : MM. P. LE GOFF
A. CASSUTO
Invité : M. J. BARDOLLE

B. ROQUES

A MA CHERE JACQUELINE

PLAN GENERAL

AVANT PROPOS

1ère PARTIE - INTRODUCTION

2ème PARTIE - METHODE EXPERIMENTALE

3ème PARTIE - ETUDE DE LA CARBURATION DU TANTALE PAR PYROLYSE
DE VAPEUR DE PENTANE SOUS TRES BASSE PRESSION

4ème PARTIE - ETUDE DE L'OXYDATION DU TANTALE PAR LA VAPEUR
D'EAU SOUS TRES BASSE PRESSION DE 1200 A 1800 K

5ème PARTIE - ETUDE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DU PENTANE PAR
LA VAPEUR D'EAU A LA SURFACE DU TANTALE ET DE
SES COMPOSES Ta_2O_5 et TaC

6ème PARTIE - CONCLUSION GENERALE

NOMENCLATURE

ANNEXES

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Cinétique Physique et Chimique du C.N.R.S. à Villers-lès-Nancy. Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur P. LE GOFF, Directeur du Centre, d'avoir bien voulu m'accueillir dans ses laboratoires.

Je remercie vivement Monsieur le Doyen AUBRY, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury d'examen.

Je remercie également Monsieur le Professeur BARDOLLE pour l'honneur qu'il me fait en venant, depuis ORLEANS, siéger à mon jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur CASSUTO, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui a accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mon chef d'équipe, Monsieur J. WACH, pour la formation scientifique que j'ai pu acquérir grâce à la multitude des enseignements, conseils, suggestions, idées, critiques, encouragements et stimulations qu'il n'a cessé de me prodiguer par de fréquentes discussions tout au long de ce travail.

Je dois aussi remercier tout particulièrement mes coéquipiers, Mademoiselle H. HOSHINO, Messieurs M. CASTRO, J.M. MICHEL, G. PIQUARD et J. JUPILLE qui m'ont si souvent prêté leur précieux concours.

Je reconnais également que tous mes camarades chercheurs et tout le personnel technique et administratif du centre ont contribué à faciliter ma tâche et à la rendre agréable en mettant largement à ma disposition leurs compétences variées et en faisant régner une ambiance des plus sympathiques. Leur nombre m'interdit de les nommer tous, mais je tiens à citer au moins R. DUCROS, G. GAU, H.G. LINTZ, C. GELAIN, M. KORN-MANN, B. WEBER, N. PACIA, G. ANTOINE, et Madame J. FRANCOIS qui a réali-sé la frappe de ce texte.

Je n'oublie pas non plus les précieux services qui m'ont été rendus par plusieurs chercheurs et techniciens du laboratoire de Métallurgie de l'Ecole des Mines et du laboratoire de Mécanique des Roches de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie.

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pyrolyse et l'oxydation catalytique des hydrocarbures sont pratiquées industriellement depuis quelques dizaines d'années déjà pour produire :

- de l'hydrogène pur et du noir de fumée,
- le mélange hydrogène-azote servant à la synthèse de l'ammoniac,
- le mélange hydrogène-oxyde de carbone utilisé pour les synthèses Fischer-Tropsch,
- des composés oxygénés intermédiaires de valeur comme l'oxyde d'éthylène, le formaldéhyde, l'acétaldehyde, l'acroléine, les anhydrides maléique et phtalique, etc...

Les catalyseurs communément utilisés pour ces réactions sont quelques métaux de transition (Pt, Ag, Cu, Ni, Pd, Re) et surtout des oxydes métalliques (NiO, CuO, V₂O₅) ou des mélanges d'oxydes (molybdate de cobalt, etc...). Dans ce domaine l'abondance des brevets et compte rendus de réactions industrielles contraste singulièrement avec la rareté des données théoriques. Cependant, depuis quelques années, on s'intéresse de plus en plus aux processus élémentaires mis en jeu et l'on emploie les techniques les plus fines pour analyser dans leurs moindres détails les étapes de ces réactions : adsorption, décomposition, migration superficielle, réactions entre espèces adsorbées, désorption, absorption, etc... En particulier les travaux de plusieurs chercheurs du Centre de Cinétique Physique et Chimique du C.N.R.S. (1 à 5) ont permis d'établir qu'en opérant à basse pression ($< 10^{-3}$ torr), sur métal nu, l'oxydation catalytique des hydrocarbures est très rapide et conduit toujours à l'obtention de CO et de H₂.

Mais une très faible couche de carbone ou d'oxygène suffit à empoisonner la réaction.

Le domaine du métal fortement carburé ou oxydé n'avait guère été exploré. Il nous a paru intéressant d'étudier les mécanismes de décomposition et d'oxydation d'un hydrocarbure sur un solide dont la com-

position pourrait varier progressivement depuis le carbure stoechiométrique jusqu'à l'oxyde.

Le tantale convenait particulièrement pour une telle étude en raison des larges domaines d'homogénéité présentés par ses deux carbures TaC et Ta_2C , par la solution solide tantale-oxygène et même par l'oxyde Ta_2O_5 (6).

Après avoir décrit notre méthode expérimentale, nous étudierons d'abord la réaction du pentane seul sur le tantale et ses carbures, puis la réaction de la vapeur d'eau seule sur le tantale et l'oxyde Ta_2O_5 avant d'aborder enfin la réaction simultanée de ces deux gaz à la surface de la solution solide $Ta-O$, de l'oxyde Ta_2O_5 et du carbure TaC .

Pour finir, nous tirerons les conclusions générales de notre étude.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. LE GOFF - Thèse de Doctorat d'Etat, 1955
- 2 R. DUCROS - Thèse de Doctorat d'Etat, 1968
- 3 H.G. LINTZ - Thèse de Doctorat d'Etat, 1969
- 4 J.J. EHRHARDT - Thèse de Doctorat de 3^e cycle, Nancy, 1969
- 5 M. KORNMAN - Thèse de Docteur Ingénieur, Nancy, 1970
- 6 P. KOFSTAD - High temperature oxidation of metals, J. Wiley, 1966

DEUXIEME PARTIE

METHODE EXPERIMENTALE

PLAN

II-1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- II-11 - Appareils
- II-12 - Grandeurs mesurées
- II-13 - Produits utilisés

II-2 - METHODE D'ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION HETEROGENE GAZ-SOLIDE

- II-21 - Rendement global B du réacteur
- II-22 - Rendement b de décomposition par choc
- II-23 - Ordre cinétique n et énergie d'activation E
de la réaction

II-3 - METHODE D'ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

- II-31 - Bilan de matière
- II-32 - Exploitation de la résistance électrique
- II-33 - Radiance
- II-34 - Observation micrographique
- II-35 - Analyse aux rayons X

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Nous avons largement fait appel, pour notre étude, à la technique expérimentale originale mise au point dans le laboratoire par J. WACH (1,2). Cette technique, très générale, permet de suivre en continu la cinétique chimique de réactions hétérogènes gaz-solide (telles que la pyrolyse, la combustion catalytique, etc...) par mesure simultanée de paramètres de surface (rendement de décomposition par choc, radiance énergétique) et de paramètres de volume (conductance électrique, composition moyenne du solide) donnant le degré de transformation de l'échantillon.

L'appareil construit par G. PIQUARD (3) (cf. II,113) permet en outre d'observer, in situ, au microscope optique, la surface de l'échantillon pendant la réaction.

METHODE EXPERIMENTALE

II-1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II-11 - APPAREILS UTILISES

Nous avons utilisé trois appareils qui ont en commun les caractéristiques suivantes.

Un appareil est formé de trois parties (schéma de principe fig. II,1) : une zone à vide moyen constituant le système d'introduction des gaz, une zone à haut vide (10^{-8} torr) qui contient le réacteur, une zone à vide moyen (10^{-6} à 10^{-7} torr) permettant de mesurer les débits de gaz sortant du réacteur.

II-111 - Système d'introduction des gaz

Le pentane et la vapeur d'eau sont stockés dans des ballons sous une pression de quelques torr. Ils sont introduits dans le réacteur soit par une fuite capillaire calibrée d'une conductance de $6 \cdot 10^{-5}$ l/s environ, soit par une vanne métallique utilisée comme fuite réglable. On obtient un débit constant de gaz entrant dans le réacteur en établissant une pression constante dans le ballon de stockage, ce qui peut se faire de deux manières :

- soit en utilisant la tension de vapeur de corps à la température d'un bain thermostaté (glace fondante ou mélange carboglace-trichloréthylène),

- soit en remplissant le ballon de stockage sous une pression inférieure à la tension de vapeur du corps à la température ambiante et en régulant approximativement la température de la pièce. La quantité de gaz utilisée pour une manipulation est négligeable devant la contenance de la réserve : on pourra donc négliger la diminution de pression pendant l'expérience.

Un manomètre à mercure et une jauge Pirani permettent de contrôler que la pression en amont de la fuite est bien constante.

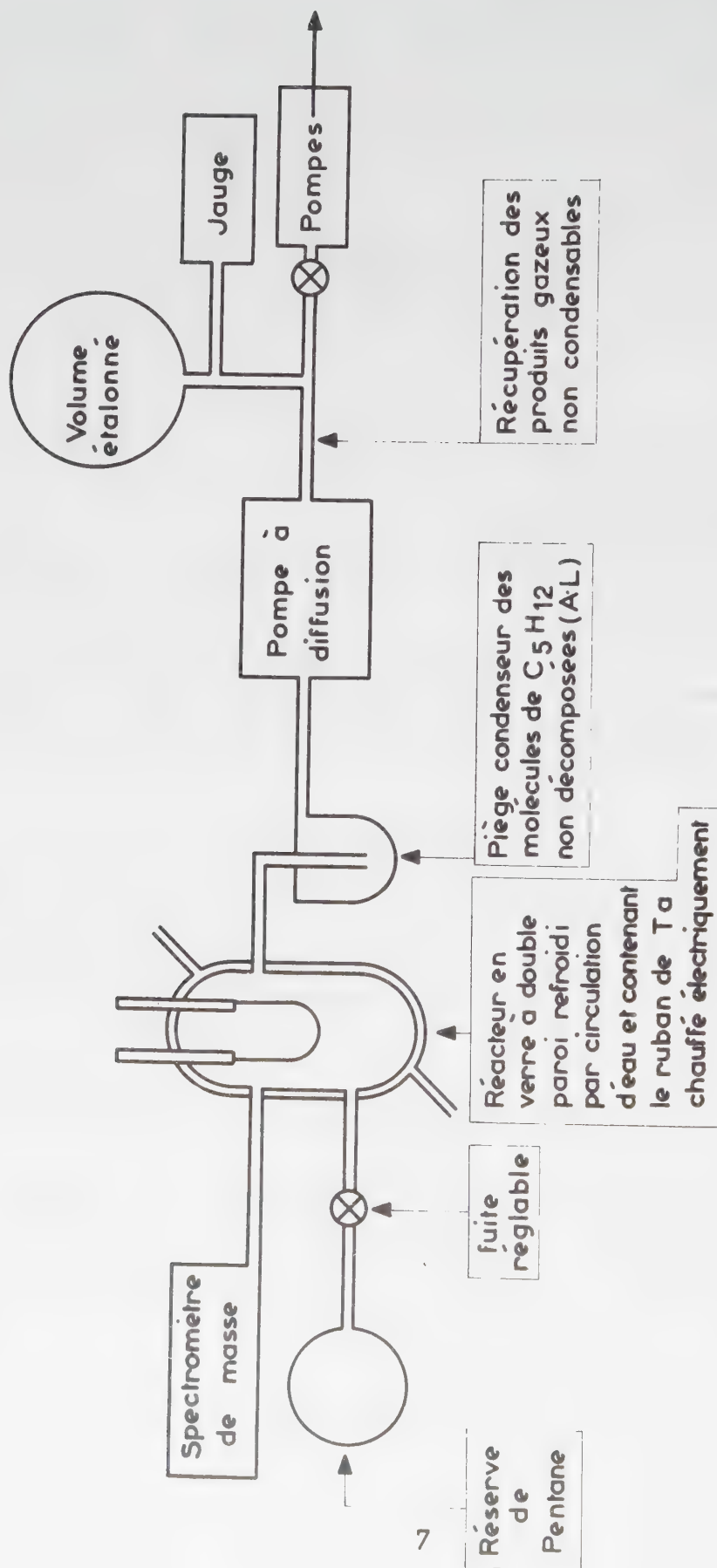


Fig. II, 1

. Schéma de principe d'un appareil .

Pour ce qui est de cette partie, les trois appareils (A,B,C) ne se différencient que par l'emploi de robinetterie en verre sur l'appareil (A) au lieu de robinetterie métallique sur les appareils (B) et (C).

II-112 - Réacteurs des appareils (A) et (B)

Chacun de ces réacteurs est constitué d'une ampoule de verre Pyrex, cylindrique, à double paroi, refroidie par circulation d'eau et dans laquelle le ruban de tantale, suspendu à deux amenées de courant en molybdène, peut être chauffé par effet Joule (courant continu) jusqu'à des températures voisines de son point de fusion ($\neq 3000^{\circ}\text{C}$) sous un vide très poussé ($\leq 10^{-8}$ torr) ou en présence du gaz réactif qui traverse le réacteur à grande vitesse et sous basse pression ($< 10^{-3}$ torr), en régime dynamique de Knudsen.

Le vide dynamique est maintenu dans le réacteur par un piège criogénique et une pompe à diffusion de mercure (appareil (A)) ou d'huile (appareil (B)) dont les vitesses de pompage peuvent être considérées comme constantes dans le domaine de pressions utilisé. Un diaphragme à commande magnétique permet de faire varier la section efficace de pompage q au niveau du réacteur. Le tableau II,1 donne les différentes valeurs que peut prendre cette section efficace de pompage q .

Une bride métallique avec joint en or permet de changer rapidement le ruban de tantale qui mesure environ 18 cm de long, 1 mm de large et 28 μ d'épaisseur.

Le réacteur est entièrement étuvable à 400°C car il n'est relié directement à aucun robinet de verre, graissé.

TABLEAU II,1

Valeurs numériques des sections efficaces de pompage (en cm^2)

Appareil	A		B			C		
Diaphragme	sans	n° 1	sans	n° 1	n° 2	sans	n° 1	n° 2
Gaz condensables ($\text{C}_5\text{H}_{12}, \text{H}_2\text{O}$)	0,26	0,016	0,182	0,0135	0,005	0,157	0,025	0,0025
Gaz permanents (O_2, CO)	0,06	0,014	0,085	0,0125	0,005	0,07	0,023	0,0025

Sur l'appareil (B) la pression au niveau du réacteur peut être mesurée par les trois appareils suivants :

- jauge Pirani
- jauge à ionisation
- spectromètre de masse (de marque AEI de type MS 10)

L'appareil (A) est dépourvu de spectromètre de masse.

II-113 - Réacteur de l'appareil (C)

L'appareil (C) a été conçu par G. PIQUARD (3) pour permettre l'observation in situ, au microscope optique, de la surface du ruban pendant la réaction.

Son réacteur a été obtenu en améliorant l'étanchéité d'une platine chauffante du commerce (Leitz modèle 1750°C) et en logeant un ruban de tantale de 2,8 cm de long à la place du porte échantillon chauffant prévu par le constructeur (fig. II,2). Ce réacteur n'est pas étuvable et le vide limite (10^{-6} torr) s'en ressent.

Comme sur l'appareil (B) la pression dans le réacteur peut être mesurée à l'aide des trois appareils : jauge Pirani, jauge à ionisation et spectromètre de masse.

II-114 - Système de mesure des débits de gaz

Sur les appareils équipés d'un spectromètre de masse (B et C) il suffit, après étalonnage de l'appareil, de mesurer la pression partielle d'un gaz dans le réacteur pour connaître le débit de ce gaz sortant du réacteur.

Sur les trois appareils, les gaz non condensables introduits dans le réacteur ou produits par la réaction sont évacués par la pompe à diffusion placée à la sortie du piège criogénique et ils sont accumulés dans un volume de refoulement étalonné V. Le volume V est formé, selon les débits, par la combinaison des volumes de plusieurs ballons, des canalisations et de la jauge de MacLeod qui permet de mesurer la pression totale des gaz recueillis. (V peut varier entre les valeurs $V=1,09$ et $V=7,20$ l). Cette partie de l'appareil peut être vidée au moyen d'un groupe de pompage classique : pompe à diffusion et pompe à palettes.

Les gaz condensables sont arrêtés par le piège criogénique, mais il suffit de laisser le piège se réchauffer pour que ces gaz soient libérés^{et} à leur tour accumulés dans le volume de refoulement. Le même dispositif permet donc de mesurer successivement le débit des gaz non condensables et le débit des gaz condensables.

II-12 - GRANDEURS MESUREES

II-121 - Débits de gaz

Le dispositif que nous venons de décrire permet de mesurer les débits de gaz sortant du réacteur avec une précision relative de

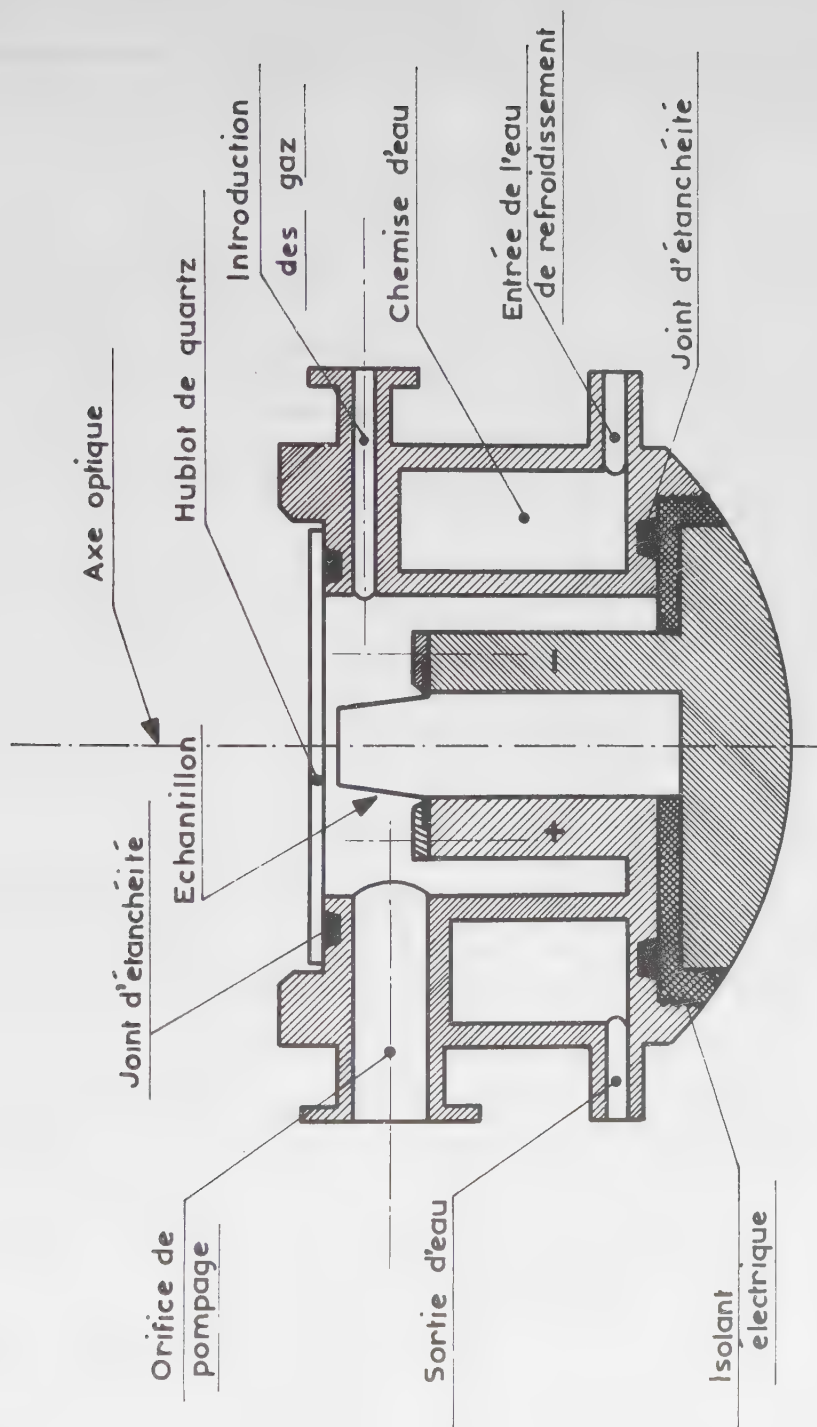


FIG. II,2 - SCHEMA DU REACTEUR DE L'APPAREIL (C) .

l'ordre de 3 à 4 %. L'erreur sur une mesure comprend une erreur de lecture (1 à 2 %) et une erreur systématique (2 %) sur la détermination des volumes étalonnés et de la sensibilité des appareils de mesure des pressions. Lorsqu'on compare entre eux deux débits, l'erreur systématique s'élimine si bien que le rapport entre deux débits est connu avec une précision relative de 2 à 4 %.

II-122 - Température du ruban

La température de brillance T_B du ruban est mesurée à l'aide d'un pyromètre monochromatique ($\lambda=0,66 \mu\text{m}$) à disparition de filament dont la graduation a été contrôlée au moyen d'une lampe étalon. Pour éviter que les dépôts de carbone ou d'oxydes formés au cours de certaines manipulations ne viennent fausser la mesure, la fenêtre de visée des réacteurs (A) et (B) a été montée en retrait, à l'extrémité d'un tube de verre de 2 cm de diamètre et de 8 cm de long. Sur le réacteur (C), on peut, sans "casser" le vide, faire tourner le hublot de quartz et amener une zone propre en face de l'échantillon.

On remonte de la température de brillance T_B à la température vraie T en utilisant les données de MALTER et LANGMUIR (4) sur le pouvoir émissif monochromatique du tantale et celles de PETROV (5) sur celui du carbure TaC. En l'absence de données bibliographiques concernant les autres phases étudiées dans ce travail, nous avons attribué arbitrairement à l'hémi-carbure Ta_2C un pouvoir émissif de $\epsilon_\lambda=0,5$ et à l'oxyde Ta_2O_5 le même pouvoir émissif que TaC.

II-123 - Grandeurs électriques

Lorsque le ruban est chauffé par effet Joule on mesure, avec une précision de l'ordre de 1 %, l'intensité du courant nécessaire et la différence de potentiel aux bornes des amenées de courant. On en déduit la résistance à chaud R_T du ruban et la puissance électrique dissipée.

La résistance du ruban à la température ambiante (25°C) est mesurée avec une grande précision (0,2 %) en utilisant un pont de Wheatstone pour les rubans longs ($R_{25} \approx 1\Omega$) et la méthode d'opposition pour les rubans courts (appareil (C)), donc de résistance plus faible ($R_{25} \approx 0,15\Omega$). Il est tenu compte de la correction due à la résistance des amenées ($\Delta R \approx 3.10^{-2}\Omega$).

II-124 - Taille de l'échantillon

Avant de monter un échantillon dans le réacteur on mesure avec soin : sa masse (0,1 g environ, pesée à 0,2 mg près) déterminée par double pesée, sa longueur (18 cm environ, mesurée à 0,2 mm près) et sa largeur ($1 \pm 0,01$ mm, mesurée au microscope optique). La mesure au palmer de l'épaisseur du ruban étant par trop grossière, nous avons calculé cette épaisseur de deux manières :

- soit à partir de la masse volumique du tantale ($16,6 \text{ g/cm}^3$) et des mesures précédentes,

- soit à partir de la résistivité électrique du tantale donnée dans la littérature (cf. tableau III,1) et des mesures précédentes complétées par la mesure de la résistance à 25°C du ruban recristallisé sous vide pendant deux heures à 2200 K .

Les résultats obtenus par les deux modes de calcul sont en bon accord et donnent l'épaisseur initiale moyenne : $e_1 = 28,4 \pm 1 \text{ } \mu\text{m}$.

II-13 - PRODUITS UTILISES

II-131 - Ruban de tantale

La bobine de ruban a été fournie par Heraüs. Le métal est réputé contenir :

Ta > 99,9 %
Nb < 0,04 %
Fe < 0,02 %
C < 0,01 %

et des traces de Ca, Cu, Mg, Si.

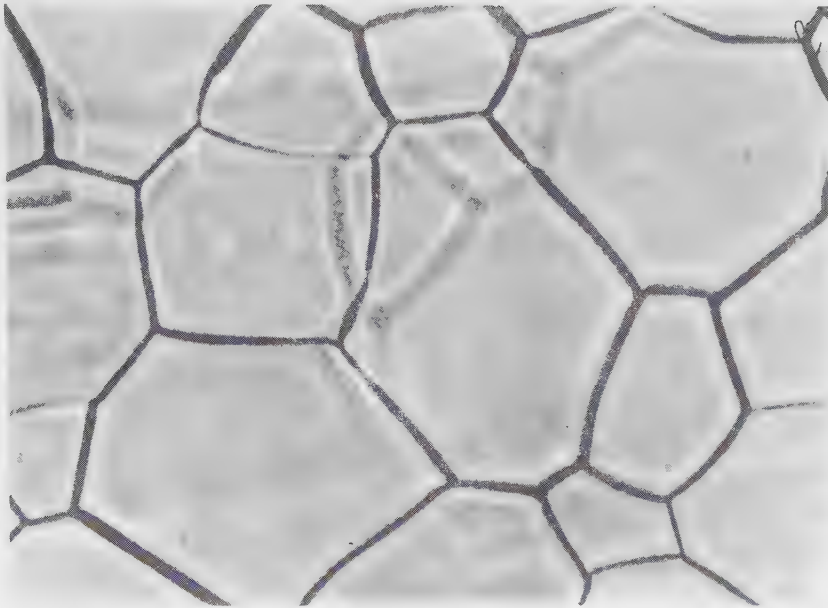
Le ruban neuf a un bel aspect de surface : l'examen au microscope optique ne révèle la présence ni d'inclusion, ni de porosité. Les bords sont francs. Les joints de grains initialement masqués par de fines stries de laminage sont révélés par une attaque chimique (réactif contenant 28 % en volume de HF ($d=1,13$), 36 % H_2SO_4 ($d=1,84$) et 36 % acide lactique ($d=1,24$)). Les grains sont petits et légèrement allongés suivant la direction de laminage ($20 \times 10 \text{ } \mu\text{m}$).

Avant d'être placé dans le réacteur le ruban est dégraissé par trois lavages à l'eau distillée bouillante, additionnée d'un peu de "teepol", puis abondamment rincé à l'eau distillée.

Sauf indication contraire, tous les rubans subissent un chauffage sous vide de deux heures à 2200 K ce qui produit la recristallisation secondaire et une certaine purification du métal (6 à 8).

Après ce traitement les stries de laminage ont disparu, les nouveaux joints de grains sont profondément gravés par l'attaque thermique (cf. photo II,1) si bien qu'un polissage électrolytique préalable de la surface du ruban (essayé sur deux échantillons avec l'électrolyte décrit plus haut)* n'apporte aucune amélioration de l'état de surface

* Cet électrolyte est préconisé par PAGETTI et TALBOT (10) pour le polissage électrolytique du niobium. Nous avons constaté qu'il donne également de bons résultats pour le tantale à la température de 28°C sous une différence de potentiel de 1,5 à 2,4 volt (densité de courant : $0,053 \text{ A/cm}^2$).



II.1 - (x 650)

Aspect de surface du métal recristallisé.

obtenu après recristallisation. Les nouveaux grains sont équiaxes et ont un diamètre moyen de 50 μm . Un seul grain occupe donc toute l'épaisseur du ruban, comme le montrent clairement les coupes pratiquées dans de tels rubans. La structure ainsi obtenue est reproductible et très stable vis à vis des sollicitations thermiques ultérieures. La surface doit avoir atteint son profil d'équilibre, constitué uniquement, selon M. DRECHSLER et H. LIEPACK (9), des faces cristallines $\{110\}$ et $\{100\}$.

II-132 - Gaz

Une certaine quantité de n-pentane pour spectromètre u.v. (Fluka A.G. suisse) est introduite dans un ballon de stockage. Inévitablement, de l'air pénètre dans le ballon en même temps que le pentane que l'on doit purifier en effectuant une série de distillations fractionnées.

On introduit de la même façon quelques centimètres-cubes d'eau distillée dans un autre ballon de stockage.

Ensuite on vérifie de temps en temps qu'il ne s'est pas produit de rentrée d'air accidentelle dans la réserve en vérifiant que la totalité du gaz contenu par les ballons est bien condensable par l'air liquide.

Ces deux gaz ont été choisis comme agents carburant et oxydant car ils sont tous les deux piégeables dans l'air liquide et ils libèrent par une réaction de décomposition quantitative un gaz non condensable (H_2), ce qui permet de séparer facilement le gaz produit du réactif non décomposé.

II-2 - METHODE D'ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION HETEROGENE GAZ-SOLIDE

II-21 - RENDEMENT GLOBAL DU REACTEUR : B

Soit Q le débit de gaz réactif entrant dans le réacteur en régime stationnaire et Q_R la fraction de ce débit qui est consommée par la réaction du gaz sur la surface chaude du ruban. Comme en régime dynamique de Knudsen la vitesse de pompage relative à un gaz déterminé est indépendante de la pression partielle de ce gaz et de la pression totale dans le réacteur, il existe une relation simple (II,1) entre le rendement global du réacteur $B = Q_R/Q$ et les pressions partielles du gaz P_O en l'absence de réaction et P_R pendant la réaction :

$$B = \frac{P_O - P_R}{P_O} \quad \text{II,1}$$

La précision de la mesure de B est maximale quand $B=0,5$. On essayera donc dans la mesure du possible d'opérer toujours dans des conditions proches de cet optimum.

II-22 - RENDEMENT DE DECOMPOSITION PAR CHOC b

On appelle rendement de décomposition par choc la probabilité b qu'a une molécule de gaz de réagir au cours d'un choc sur le ruban. P. LE GOFF (11) a montré que, dans le cas des réacteurs courts on peut utiliser la relation approchée (II,2) :

$$b = \frac{1}{v_m} \cdot \frac{B}{1-B} \quad \text{II,2}$$

où v_m représente le nombre moyen de chocs sur le ruban subis par une molécule de gaz ayant traversé le réacteur :

$$v_m = \frac{s}{q} \quad \text{II,3}$$

si on appelle s l'aire géométrique du ruban
et q la section efficace de pompage relative au type de gaz considéré (cf. tableau II,1).

On remarquera que, alors que B dépend de la géométrie du réacteur et de la cinétique de la réaction, le rendement de décomposition b , lui, caractérise vraiment la réactivité de la surface du ruban avec le gaz employé.

La précision de la mesure de b est maximale quand $B=0,5$. On aura donc intérêt à choisir s et q de façon à ce que $v_m \simeq 1/b$.

II-23 - ORDRE CINETIQUE n ET ENERGIE D'ACTIVATION E DE LA REACTION

L'étude des variations du rendement de décomposition b en fonction de la pression P_R et de la température T permet de mesurer l'ordre cinétique n et l'énergie d'activation de la réaction.

En effet, si la vitesse de consommation du gaz est proportionnelle à P_R^n , le rendement b sera proportionnel à P_R^{n-1} . En particulier si la réaction est d'ordre $n=1$, b sera indépendant de P_R et l'énergie d'activation E sera déterminée en traçant la courbe $\log b$ en fonction de $1/T$.

II-3 - METHODE D'ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

Au cours des réactions étudiées le ruban s'enrichit ou s'appauvrit en carbone ou oxygène. Le bilan de matière permet de connaître précisément les quantités reçues ou perdues.

Souvent, tantôt pour des raisons cinétiques (diffusion), tantôt pour des raisons thermodynamiques (diagramme de phase) ces quantités de carbone ou d'oxygène ne sont pas réparties uniformément dans la masse du ruban qui devient un milieu polyphasé.

Des méthodes non destructives permettent d'obtenir en continu des renseignements sur la répartition des éléments dans le ruban :

- exploitation de la résistance électrique,
- mesure de la radiance de la surface,
- observation micrographique de la surface (sur l'appareil (C)).

Des méthodes destructives (observation de coupes pratiquées dans les rubans, analyse aux rayons X) permettent d'obtenir des renseignements complémentaires.

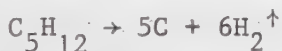
II-31 - BILAN DE MATIERE

Si on se place dans des conditions où il ne s'évapore du ruban aucun corps susceptible de se condenser irréversiblement sur les parois du réacteur (C, Ta, oxyde), la comparaison des débits de gaz entrant et sortant du réacteur permet de calculer la quantité de matière (C,O) reçue ou cédée par le ruban. On connaît donc à chaque instant la composition moyenne du ruban que nous exprimerons toujours en rapports atomiques :

$$\bar{x} = C/Ta \quad \text{et} \quad \bar{\omega} = O/Ta$$

(les mêmes symboles, non surlignés, représenteront la composition d'une phase homogène).

La sensibilité de la méthode est excellente puisque si par exemple on dépose sur le ruban 10^{-5} g de C par la réaction :



on recueille dans le volume de refoulement $1,86 \cdot 10^{-2}$ torr.l d'hydrogène, quantité qu'il est facile de mesurer avec une précision relative de 3 %. A cette quantité de carbone correspond un accroissement du rapport atomique moyen de seulement $\Delta x \simeq 2 \cdot 10^{-3}$.

Nous verrons plus loin que dans certains cas particuliers où l'évaporation n'est pas négligeable, on peut tout de même connaître la composition du ruban en mesurant sa résistance électrique.

II-32 - EXPLOITATION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE

La résistivité électrique des composés métalliques est une des propriétés de volume les plus sensibles à l'effet de nombreux facteurs tels que : composition, structure, température. Comme de plus il est facile de mesurer cette grandeur avec précision, par une méthode continue et non destructive, il était intéressant d'essayer de suivre les transformations de notre échantillon d'après sa résistance électrique.

J. WACH (12) puis C. GELAIN (12) ont montré la puissance d'une telle méthode dans le cas de l'étude de la carburation, de la décarburation et de la siliciuration du tungstène. Cette méthode semblait pouvoir être généralisée pour l'étude de systèmes binaires ne comportant pas plus

de trois phases solides, pourvu que ces phases n'aient pas un trop large domaine d'homogénéité et qu'elles se développent en couches régulières, parallèles à la surface du ruban. Dans ces conditions le mode de représentation pratique est le diagramme où l'on porte la conductance électrique relative Z (exprimée en % de la conductance initiale du ruban recristallisé) en fonction de $\bar{x}$ (ou de $\bar{\omega}$).

II-321 - Diagramme de conductance relative Z

Soit un ruban composé initialement de la phase n° 1 seule, d'épaisseur e_1 , de composition x_1 et de conductance z_1 à la température T . Au bout d'un certain temps de réaction, il ne reste plus qu'une fraction f_1 de la phase n° 1, les fractions f_2 et f_3 de la phase n° 1 ayant été transformées en des couches parallèles à la surface du ruban et composées respectivement des phases n° 2 et n° 3. Le ruban a alors une épaisseur $e=e_1(f_1+k_2f_2+k_3f_3)$, une composition moyenne $\bar{x}$, une conductance z et une conductance relative $Z=100.z/z_1$ (exprimée en %).

On désigne par Z_2 et Z_3 les conductances relatives du ruban complètement converti en la phase n° 2 et n° 3 de compositions respectives x_2 et x_3 . Connaissant $\bar{x}$ et Z on peut facilement calculer f_1 , f_2 , f_3 qui sont solution du système d'équations linéaires (II,4) :

$$\begin{cases} f_1 + f_2 + f_3 = 1 \\ x_1 f_1 + x_2 f_2 + x_3 f_3 = \bar{x} \\ 100 f_1 + Z_2 f_2 + Z_3 f_3 = Z \end{cases} \quad \text{II,4}$$

Pour que ce système admette une solution unique il faut que son déterminant ne soit pas nul, ce qui équivaut à dire que les trois points $M_1(x_1, 100)$, $M_2(x_2, Z_2)$, $M_3(x_3, Z_3)$ doivent former un vrai triangle.

Le système (II,4) peut aussi être résolu graphiquement à l'aide du diagramme $Z=f(\bar{x})$ (fig. II,3) car :

$$f_1 = \frac{\text{distance de } M(\bar{x}, Z) \text{ à } M_2 M_3}{\text{distance de } M_1 \text{ à } M_2 M_3} \quad \text{etc...}$$

C'est généralement à très basse température que le système est le mieux conditionné.

Dans le cas particulier où le ruban ne contient que deux phases, le point $M(\bar{x}, Z)$ doit se trouver sur un des côtés du triangle $M_1 M_2 M_3$.

Les hypothèses simplificatrices sur lesquelles reposent les calculs précédents ne sont pas toujours vérifiées.

II-322 - Cas où les phases possèdent un large domaine d'homogénéité, à conductivité variable

Dans ce cas les points M_1 , M_2 , M_3 du diagramme précédent (fig. II,3) sont remplacés (fig. II,4) par des arcs de courbe (arcs d'hy-

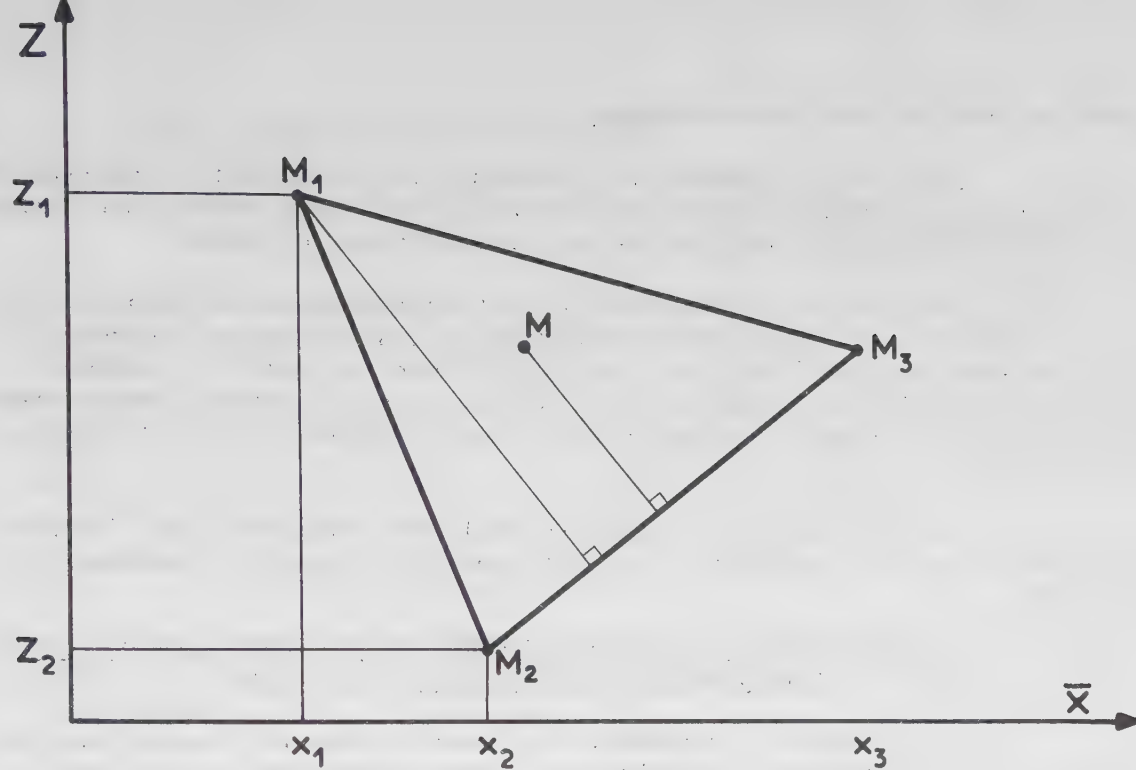


Fig.II,3: Diagramme $Z=f(x)$.

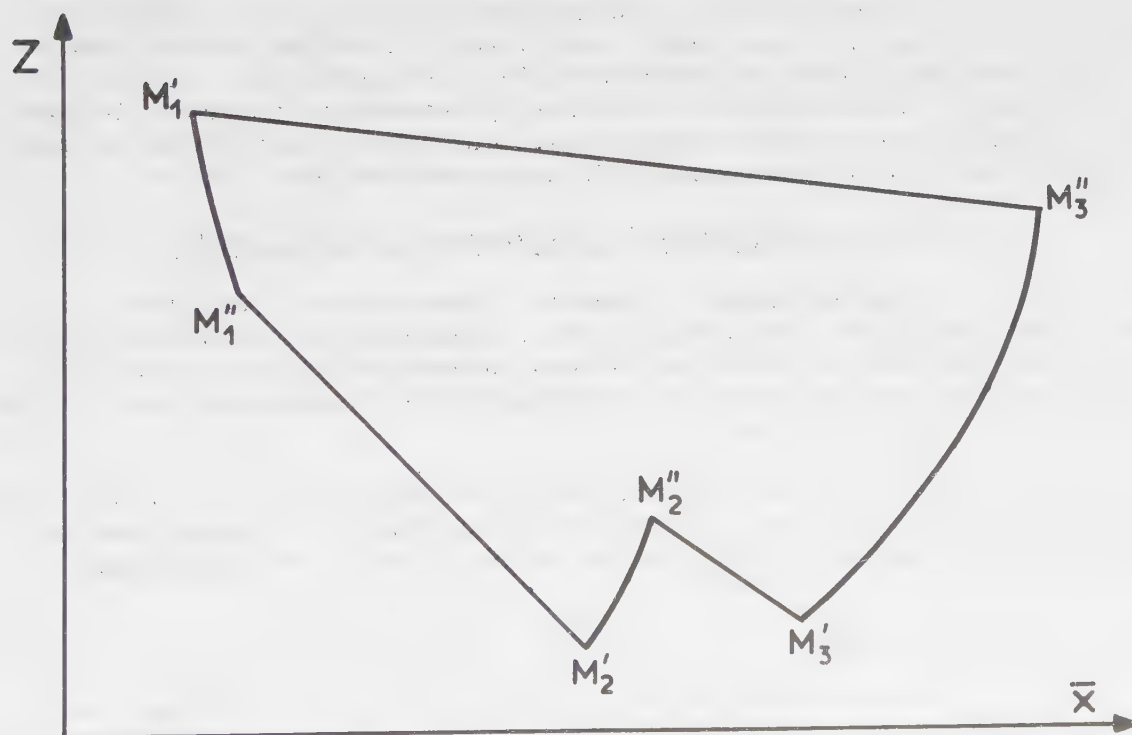


Fig.II,4: Diagramme $Z=f(x)$ dans le cas où les phases possèdent un large domaine d'homogénéité à conductivité variable.

perboles dans le cas le plus simple).

Dans le cas général de 3 phases, avec gradients de composition et variation de conductivité la mesure de $\bar{x}$ et de Z ne pourra plus fournir que des renseignements qualitatifs sur la structure du ruban.

Dans le cas particulier où la transformation du ruban est assez lente pour que l'on puisse considérer que les phases en présence (2 au plus) sont en équilibre, le point $M(\bar{x}, Z)$ décrira alors le contours $M_1'M_1''M_2'M_2''M_3'M_3''$ et la mesure de $\bar{x}$ suffira pour déterminer complètement la structure du ruban. La mesure de Z ne peut plus servir qu'à titre de vérification.

La méthode pourra donc être utilisée seulement pour l'étude de la cinétique de réactions où la diffusion n'est pas le phénomène limitateur.

II-323 - Cas où les phases présentes ne forment pas des couches parallèles à la surface du ruban

On rencontre fréquemment des répartitions de phases plus complexes que celle envisagée jusqu'alors : phase contenant un précipité, couche irrégulière en raison d'une croissance anisotrope, croissance de germes isolés, etc...

Plusieurs modèles mathématiques ont déjà été étudiés pour rendre compte de la conductivité électrique de diverses répartitions de deux phases dont l'une est infiniment plus conductrice que l'autre (13). R. BEN AIM, P. LE GOFF et P. LE LEC (14) ont traité récemment le cas des milieux à deux phases conductrices. Nous nous sommes aidés de leurs travaux pour interpréter certains de nos résultats (cf. III,31).

II-324 - Diagrammes de résistance : $R=f(x)$, $R=f(T)$

Lorsqu'on étudie le domaine d'homogénéité d'une phase, le diagramme $R=f(x)$ est plus indiqué que le diagramme de conductance relative, car beaucoup de solutions solides suivent assez bien la loi de Mathiessen et leur résistivité électrique varie linéairement avec la composition et la température.

L'étude de la variation avec la température de la résistivité d'une phase renseigne sur la structure électronique de cette phase et peut éventuellement permettre de mettre en évidence des changements de phase.

II-33 - RADIANCE

La mesure de la radiance énergétique peut renseigner sur la nature de la phase présente en surface et sur la rugosité de la surface. Malheureusement, le manque de données bibliographiques précises nous a empêché de tirer profit de la deuxième possibilité.

II-34 - OBSERVATION MICROGRAPHIQUE

II-341 - Observation continue de la surface

L'appareil (C) permet l'observation continue, in situ, de la surface du ruban à l'aide d'un microscope métallographique (marque Leitz, type Panphot). La nécessité d'employer des objectifs spéciaux, à grande distance frontale, limite le grandissement à X 420.

L'observation à chaud de l'échantillon est possible jusqu'à 2000 K : pour cela il faut éclairer fortement l'échantillon avec une lumière très blanche (lampe à arc) et éliminer la lumière (à dominante rouge) émise par le ruban au moyen d'un filtre bleu.

II-342 - Coupes

Les techniques d'enrobage classiques donnent des résultats médiocres en raison de la petite taille de l'échantillon et de l'extrême fragilité des rubans carburés ou oxydés.

S'il ne peut guère être question de mesurer l'épaisseur des couches externes, il est tout de même intéressant de pouvoir contrôler l'accord qualitatif entre la structure observée et la structure attendue.

II-35 - ANALYSE AUX RAYONS X

Les clichés de poudre permettent l'identification certaine des phases abondantes dans l'échantillon.

Pour la recherche des phases se trouvant à l'état de traces à la surface du ruban, il vaut mieux faire tourner sur lui-même un morceau de ruban placé au centre d'une chambre de Debye -Scheerer.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. WACH - Thèse de troisième cycle, Nancy (1965)
- 2 J. WACH et P. LE GOFF - Revue des hautes températures et réfractaires
3 (1966) 165
- 3 G. PIQUARD - Thèse CNAM, Paris (1971)
- 4 L. MALTER, D.B. LANGMUIR - Phys. Rev. 55 (1939) 743
- 5 V.A. PETROV et al. - Thermodyn Properties (1968) 270
- 6 W.D. KLOPP et al. - Trans AIME 218 (1960) 971
- 7 E. GEBHARDT, E. FROMM, D. JAKOB - Z. Metallkde 55 (1964) 432
- 8 E. FROMM, H. JEHN - Vacuum 19, 4 (1969) 191
- 9 M. DRECHSLER, H. LIEPACK - Coll. Internat. du CNRS, Adsorption et
croissance cristalline, Nancy (6, 1965)
- 10 PAGETTI, TALBOT - Corrosion 15, 4 (1967) 171
- 11 P. LE GOFF - J. Chim. Phys. n° 6 (1954) 313
J. Chim. Phys. n° 6 (1956) 359
- 12 C. GELAIN - Thèse de Docteur-ès-Sciences Physiques, Nancy (1968)
- 13 P. LE GOFF et C. PROST - Génie Chimique, Vol. 95 n° 1 (1966)
- 14 R. BEN AIM, P. LE GOFF et P. LE LEC - Powder Technology (sous presse)

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA CARBURATION DU TANTALE PAR PYROLYSE DE

VAPEUR DE PENTANE SOUS TRES BASSE PRESSION

RESUME

Nous avons étudié la cinétique de décomposition du pentane sous 10^{-5} - 10^{-7} torr à la surface du tantale et de ses carbures Ta_2C et TaC , entre 1300 et 2300 K.

Sur les trois surfaces la réaction de décomposition est du premier ordre pour les pressions $\leq 10^{-6}$ torr et a une énergie d'activation de 2 à 5 kcal/mole.

La discontinuité de la vitesse de réaction sur Ta_2C observée vers 1700 K est attribuée à la réaction eutectoïdale $Ta_2C \rightarrow Ta + TaC$.

La vitesse de réaction sur TaC_x décroît linéairement avec x et tend vers zéro quand x tend vers un. Ce résultat est interprété à l'aide d'un modèle de chimisorption faisant intervenir trois couches atomiques successives.

L'étude des transformations du ruban nous a permis :

- de confirmer l'existence de la décomposition eutectoïdale par le recoupement de trois types d'observations,
- d'obtenir des précisions sur les propriétés électriques des carbures de tantale,
- d'observer le mode de germination et de croissance du carbure à la surface du tantale.

PLAN

INTRODUCTION

III-1 - RESUME DE LA BIBLIOGRAPHIE

III-2 - ETUDE CINETIQUE DE LA PYROLYSE DU PENTANE

- III-21 - Produits formés
- III-22 - Rendement de décomposition sur Ta
- III-23 - Rendement de décomposition sur Ta₂C
- III-24 - Rendement de décomposition sur TaC
- III-25 - Discussion

III-3 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

- III-31 - Exploitation de la résistance électrique
- III-32 - Radiance
- III-33 - Observation micrographique
- III-34 - Analyse aux rayons X
- III-35 - Discussion

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les carbures des métaux réfractaires présentent un ensemble de propriétés physiques et chimiques remarquables aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue technologique.

C'est pourquoi ces composés font l'objet de nombreux travaux. La comparaison des résultats déjà obtenus par divers auteurs fait apparaître des écarts considérables entre les valeurs numériques attribuées aux propriétés physiques de ces matériaux. De nombreux points restent à préciser, notamment en ce qui concerne la cinétique chimique des réactions des gaz sur le tantale et ses carbures.

Profitant de la technique développée dans ce laboratoire par J. WACH pour l'étude de la carburation ou décarburation du tungstène, nous avons essayé d'étendre la méthode au système Tantale-Carbone.

III-1 - RESUME DE LA BIBLIOGRAPHIE

E.K. STORMS (1) a récemment publié (1967) une revue critique de la littérature sur les carbures des métaux réfractaires. Pour le système Ta-C, qui nous intéresse plus particulièrement ici, l'auteur traite des points suivants :

- 11 - Préparation
- 12 - Diagramme de phases
- 13 - Structure et paramètres des réseaux cristallins
- 14 - Aspect
- 15 - Réactivité chimique
- 16 - Dureté
- 17 - Propriétés thermochimiques

Pour notre étude il était nécessaire de connaître des données supplémentaires sur :

- 14 bis - Le pouvoir émissif
- 18 - La résistivité électrique des carbures
- 19 - La cinétique de diffusion du carbone

III-11 - PREPARATION

De nombreux modes de préparation des carbures de tantale ont été utilisés :

- réduction du pentoxyde de tantale par Na_2CO_3 vers 1500°C (Joly, 1876),
- frittage d'un mélange de poudres de Ta et de C (2 à 4),
- simple mise en contact de Ta et de C massifs à haute température,
- pyrolyse de TaCl_5 sur un fil de carbone incandescent (5),
- pyrolyse d'un hydrocarbure sur un fil de tantale incandescent (6 à 9)
- etc...

Il est toujours difficile d'obtenir une phase homogène car aux températures moyennes la diffusion du carbone est très lente, et, aux hautes températures (au-dessus de 2400°C), l'évaporation du carbone est trop rapide.

III-12 - DIAGRAMME DE PHASES

Il semble établi que le tantale et le carbone ne peuvent se combiner que sous trois formes, à savoir :

- La solution solide interstitielle du carbone dans le tantale

La solubilité de C dans Ta est presque nulle au-dessous de 1500°C , mais elle croît très rapidement au-dessus de 1600°C , sans toutefois dépasser le rapport atomique $\text{C}/\text{Ta}=0,081$ à 2800°C (eutectique) (fig. III,1 et III,2).

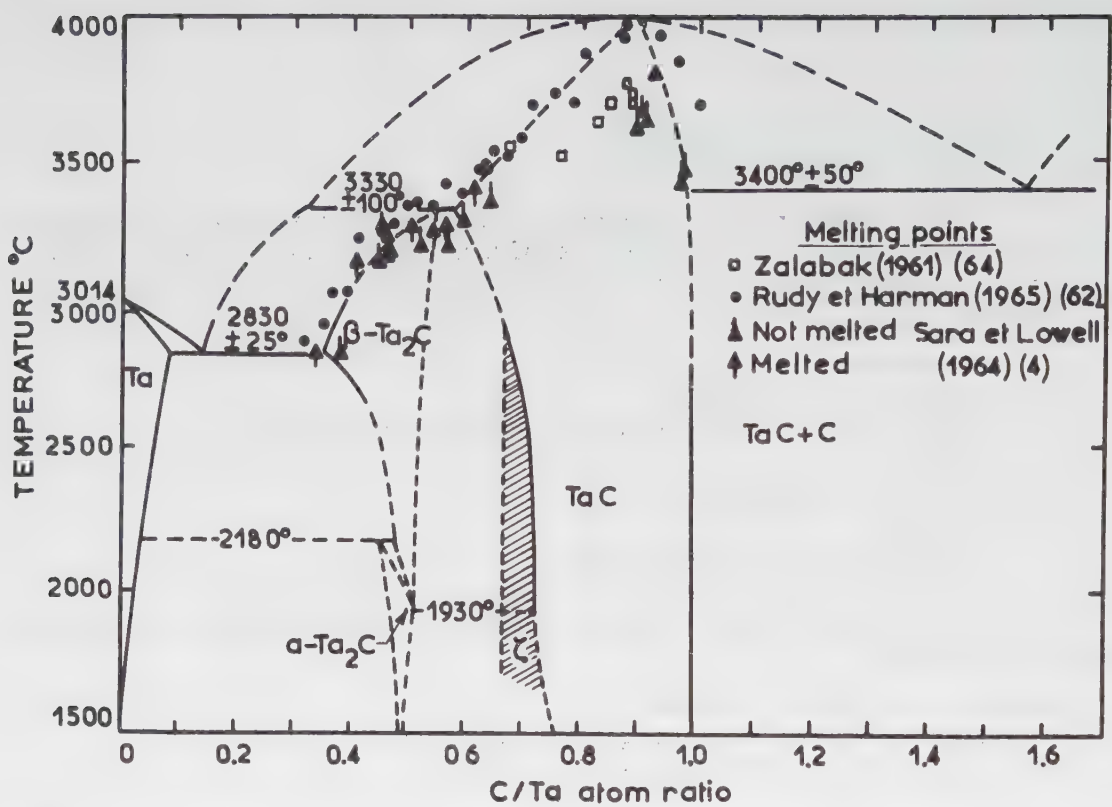


Fig. III,1: Diagramme de phases du système Ta-C d'après Storms (1).

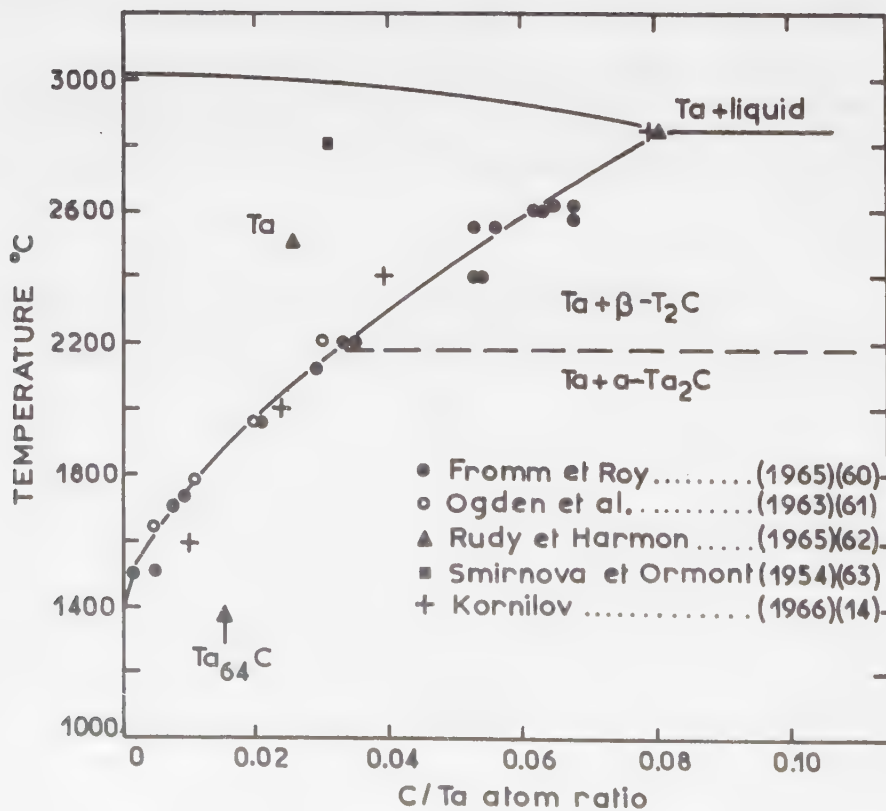


Fig. III,2: Limite de solubilité de C dans Ta d'après Storms (1).

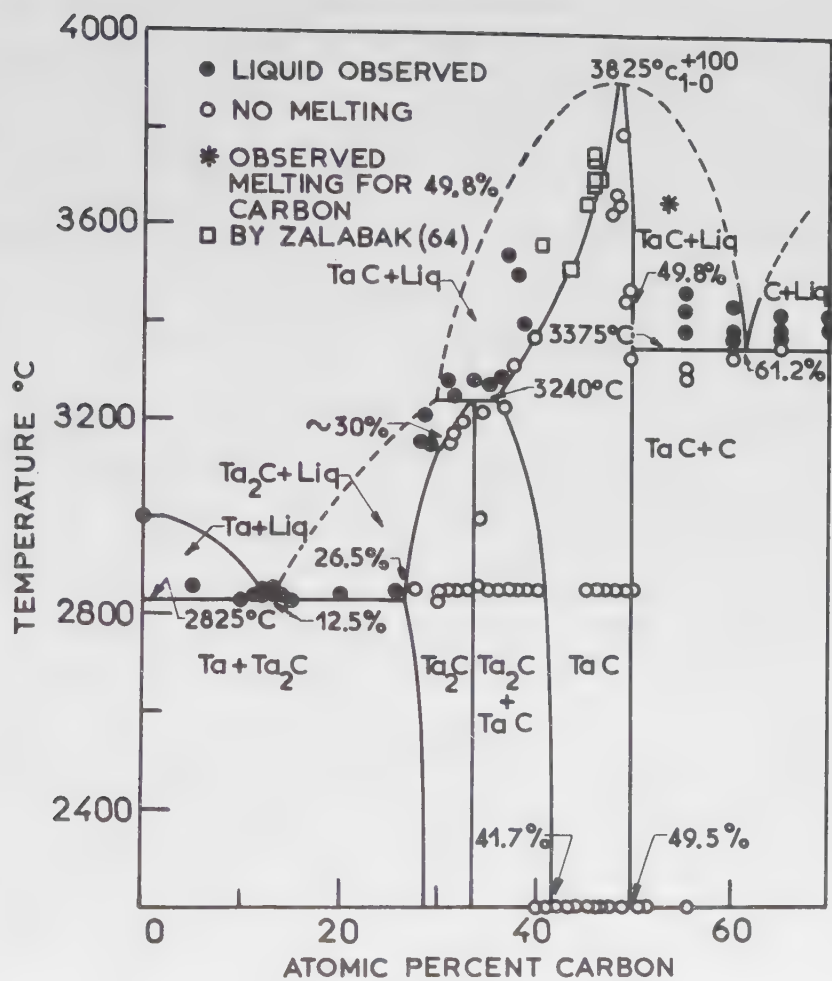


Fig. III,3: Diagramme de phase du système Ta-C d'après Sara et Lowell (4).

- L'hémicarbure de formule idéale Ta₂C

Le carbure Ta₂C possède un large domaine d'homogénéité à haute température (cf annexe III,1) et présente une transition ordre-désordre vers 2000°C.

La stabilité de ce carbure aux températures moyennes est controversée.

- Le carbure de formule idéale TaC

Le carbure TaC a lui aussi un très large domaine d'homogénéité (cf annexe III,1).

La température maximale de fusion de la phase TaC, voisine de 4000°C, est obtenue pour une composition approximative TaC_{0,9}.

TaC est le plus réfractaire des carbures simples.

Il faut remarquer que les métallurgistes qui ont étudié le système Ta-C se sont surtout intéressés aux propriétés réfractaires des composés obtenus et ont négligé la partie du diagramme d'équilibre située vers les températures moyennes. Le diagramme proposé par SARA et LOWELL (4) s'arrête à 2200°C (fig. III,3). Celui proposé par STORMS (fig. III,1) descend jusqu'à 1500°C, mais il comporte beaucoup de pointillés et surtout il est thermodynamiquement discutable (dans un tel diagramme binaire deux domaines à une seule phase ne peuvent pas avoir une frontière commune qui ne soit pas une isotherme : la phase ζ ne satisfait pas à cette règle).

Il convient donc de se demander si la phase Ta₂C ne serait pas instable à basse température et ne naîtrait pas d'un eutectoïde vers 1600°C. Un tel phénomène a été constaté par G.W. ORTON (10), GLEISER et CHIPMAN (11), RUDY (12) et J. WACH (13) pour le système binaire voisin C-W (eutectoïde vers 1300°C). De plus I.I. KORNILOV (14) déclare : "A une température inférieure à 1600°C, le carbone est peu soluble dans le tantale, et, en équilibre, on trouve du tantale à peu près pur et du carbure de tantale TaC".

III-13 - STRUCTURE ET PARAMETRES DES RESEAUX CRISTALLINS

. Le tantale est cubique centré ($a = 3,30 \text{ \AA}$)

D'après VILLAGRANA et THOMAS (15) la dissolution de faibles quantités de carbone distord le réseau et le rend tétragonal. Une phase ordonnée de formule Ta₆C pourrait se former.

. Ta₂C a deux structures cristallines très voisines :

- une structure ordonnée (C6 : antitype de CdI₂) à basse température
- une structure désordonnée (L'₃ : hexagonale) au-dessus de 2000°C.

. TaC a une structure cubique à faces centrées (type NaCl)

Plusieurs auteurs ont établi (3,5,9) une correspondance linéaire entre le paramètre du réseau a et le rapport atomique $x = C/Ta$.

$$C/Ta (\pm 0,01) = - 25,641 + 5,9757 \frac{a}{\text{\AA}}$$

Cette relation est très sûre. On peut donc l'utiliser comme l'a fait RESNICK (16) pour mesurer indirectement la teneur en carbone d'un échantillon de TaC.

SANTORO et PROBST (17) font remarquer que les configurations des plans de densité maximale sont très semblables pour les deux carbures. Le plan {0001} de Ta₂C coïncide assez bien avec un plan {111} de TaC.

On peut effectivement constater sur certaines micrographies la présence d'un précipité unidirectionnel de TaC dans les grains de Ta₂C et plus souvent on voit dans TaC des précipités de Ta₂C présentant des orientations préférentielles.

III-14 - ASPECT

Quand la teneur en carbone excède $C/Ta=0,85$ le carbure prend progressivement la teinte dorée qui est particulière à TaC. (TaC et NbC sont les deux seuls carbures colorés. NbC lui est d'un bleu "lavande").

Pour les teneurs plus faibles en carbone Ta₂C et TaC ont le même aspect gris métallique.

III-14 bis - POUVOIR EMISSIF

LANGMUIR (18) a mesuré le pouvoir émissif monochromatique du Tantale pur. Il trouve que pour la longueur d'onde $\lambda = 0,665 \mu m$, le pouvoir émissif varie de 0,481 à 0,383 quand la température passe de 1000 à 3270°K.

Il n'y a, à notre connaissance, aucune donnée sur le pouvoir émissif de Ta₂C.

Récemment (1968) PETROV et al. (19) ont redéterminé le pouvoir émissif monochromatique du carbure TaC et comparé leurs résultats à ceux, fort discordants, de la littérature (8,20 à 24).

COFFMAN et al. (25) ont montré que le pouvoir émissif monochromatique varie très rapidement avec la longueur d'onde dans le visible (ϵ_λ passe de 0,6 à 0,3 à 1800°K quand λ varie de 0,5 à 1 μm) ce qui explique le reflet coloré présenté par ce carbure et contribue sans doute à la dispersion des données de la littérature.

III-15 - REACTIVITE CHIMIQUE

Le tantale et ses carbures résistent particulièrement bien à basse température à la corrosion par les solutions les plus agressives. Pour les attaquer il faut faire appel à des mélanges très concentrés de HF et HNO₃.

Par contre, à haute température, le tantale réagit très facilement avec de nombreux gaz (O₂, CO, CO₂, H₂O, hydrocarbures, ...).

Pratiquement ces réactions conduisent toutes à la formation irréversible d'un composé (oxyde ou carbure). Les seules réactions pour lesquelles on aboutit à un équilibre entre le gaz et le métal sont celles avec H₂, N₂ et CO (67).

(Nous donnerons plus loin au chapitre V-2 une étude détaillée de l'équilibre CO-Ta).

Le carbure TaC ne réagit pas avec l'azote en-dessous de 3300°C et en l'absence d'hydrogène. Par contre TaC brûle facilement dans l'air à partir de 800°C. L'oxydation ménagée, sous faible pression d'oxygène ou de vapeur d'eau conduit à la décarburation presque complète du métal.

On ne dispose pas encore de données précises sur la cinétique de décomposition des hydrocarbures sur une surface chaude de Ta ou de carbure Ta₂C ou TaC.

III-16 - DURETE

Les deux carbures sont très durs, donc fragiles.

Ta₂C a une dureté voisine de 1000 kg/mm²

TaC a une dureté voisine de 1800 kg/mm²

SANTORO (7) a trouvé que la dureté de TaC_x passait par un maximum pour une composition comprise entre TaC_{0,8} et TaC_{0,85}.

III-17 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

Les données thermodynamiques concernant le système tantale-carbone sont incomplètes et peu sûres.

STORMS (1) a tabulé pour Ta et TaC_{0,99} les grandeurs H_T[°]-H_{st}[°], C_p, S_T[°], - 1/T (F_T[°]-H_{st}[°]). Ces données font défaut pour Ta₂C.

STORMS estime que la formule qui rend le mieux compte des variations de la chaleur de formation du carbure TaC_x en fonction de la composition est :

$$\Delta H_{st}^{\circ} (\text{TaC}_x) = 22,81 - 103,67 x + 46,88 x^2 \quad \text{kcal/mole}$$

Pour le carbure Ta_2C STORMS a recalculé les valeurs suivantes de chaleur de formation :

$$\Delta H_{st}^{\circ} (TaC_{0,485}) = - 22,9 \pm 1,7 \text{ kcal/mole}^*$$

$$\Delta H_{st}^{\circ} (TaC_{0,455}) = - 23,1 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{st}^{\circ} (TaC_{0,507}) = - 24,9 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

A.N. KORNILOV (26) plus récemment a encore mesuré la chaleur de formation du carbure TaC_x . Il trouve qu'elle varie plutôt linéairement avec la composition, suivant la relation :

$$\Delta H_{st}^{\circ} (TaC_x) = - 14,13 - 19,73 x \text{ kcal/mole}$$

WORRELL et CHIPMAN (27,28) ont étudié la variation avec la température et la composition de l'enthalpie libre de formation des carbures de tantale et ils proposent les formules :

$$\Delta G_T^{\circ} (Ta_2C) = - 47000 + 0,5 T \text{ cal/mole}^*$$

$$\Delta G_T^{\circ} (\bar{Ta}C) = - 31000 + 1,6 T \text{ cal/mole}^{**}$$

$$\Delta G_T^{\circ} (Ta\bar{C}) = - 35600 + 1,6 T \text{ cal/mole}$$

FROMM (29) donne l'enthalpie libre de formation de Ta_2C :

$$\Delta G_T^{\circ} (Ta_2C) = - 30200 - 9,26 T$$

et l'enthalpie libre de dissolution du carbone dans le tantale :

$$\Delta G_T^{\circ} (\text{dissolution de C dans Ta}) = - 4400 - 12,8 T$$

(L'état standard de référence pour le carbone dissous est la solution solide contenant 1 atome pour cent de carbone).

SHICK (30) donne les valeurs de l'enthalpie libre de formation de Ta_2C et TaC à trois températures : (en kcal/mole)

* La notion de "mole" varie suivant les auteurs. Pour STORMS une mole de $TaC_{0,5}$ $\neq$ 187 g de carbure Ta_2C . Pour WORRELL et CHIPMAN une mole de Ta_2C $\neq$ 374 g de carbure Ta_2C .

** Les auteurs désignent par $\bar{Ta}C$ et $Ta\bar{C}$ respectivement la composition limite du carbure TaC le plus riche en Ta et le plus riche en C sans préciser ce qu'ils entendent par une mole de $\bar{Ta}C$ ou de $Ta\bar{C}$.

T°K	298,15	1000	2000
$\Delta G_T^\circ(\text{Ta}_2\text{C})$	- 46,693	- 45,730	- 44,896
$\Delta G_T^\circ(\text{TaC})$	- 34,251	- 33,898	- 33,384***

Enfin CUNNINGHAM et al. (72) proposent la formule :

$$\Delta G_T^\circ(\text{TaC}) = - 39287 - 5,27 T \log T - 0,23 \cdot 10^{-3} T^2 \\ - 0,13 \cdot 10^{-5} T^{-1} + 16,72 T$$

Cette formule est en désaccord très net avec les données des autres auteurs, et R.A. PARIS et al. (73) ont montré qu'elle ne permet pas de prévoir la température à laquelle commence la réaction :



(valeur calculée = 750°C, valeur mesurée = 1000°C).

Nous déconseillons donc vivement l'emploi de cette formule.

HOCH (31) a étudié la variation de l'activité du carbone a_c dans TaC_x en fonction de la composition. Il trouve que :

$$RT \log \left(a_c \frac{1-x}{x} \right) = - 27,9 \text{ kcal/mole}$$

Enfin, les études relatives à l'évaporation (1,32) montrent que :

- pour une température donnée, la tension de vapeur du tantale au-dessus de TaC est environ mille fois plus faible que celle que l'on aurait au-dessus du métal pur,

- à 2800°C la pression de C_3 est environ 10^5 fois plus forte que celle de Ta au-dessus de $\text{TaC}+\text{C}$,

- lors d'un chauffage sous vide à très haute température TaC s'appauvrit en carbone sans perte appréciable de métal.

III-18 - RESISTIVITE ELECTRIQUE

Il existe une littérature très abondante (5 à 9,18,19,33 à 44) sur les propriétés électriques des carbures de tantale, et pourtant les données concernant les variations de la résistivité électrique en

*** La valeur qui figure effectivement dans l'article (30) est 34,384. Mais nous pensons qu'il doit s'agir d'une faute de frappe. On conçoit mal en effet que $\Delta G_T^\circ(\text{TaC})$ ne soit pas une fonction monotone de la température.

fonction de la température et de la composition sont encore très incomplètes et peu sûres.

Le tableau III,1 permet de se faire une idée de la diversité des résultats publiés.

- Seule la résistivité du métal semble connue.

- Il n'y a que fort peu de données sur le carbure Ta_2C .

- Les valeurs attribuées à TaC sont suspectes dans bien des cas.

En effet, le plus souvent (5,8,34,35,36,39,40,43) la composition est présumée être TaC , or les résultats de SANTORO (7) ont montré que, dans le domaine d'homogénéité de TaC , la résistivité peut varier d'un facteur 10.

MARY ANDREWS qui la première (6) a étudié quantitativement la carburation du tantale en suivant les variations de résistance électrique d'un filament n'a pas pu déceler l'existence du carbure Ta_2C . Elle a cru par contre que le maximum de résistance correspondait à un composé défini Ta_6C_5 . Malgré cette erreur d'interprétation, ses résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de SANTORO (7).

J.R. COOPER et M.L. HANSLER (9) ont étudié la variation de la résistivité à $22^\circ C$ de TaC avec la composition : ils trouvent que ρ est une fonction linéaire du rapport atomique C/Ta . Ils n'ont malheureusement exploré que la moitié du large domaine d'homogénéité de TaC . De plus ils n'ont pas tenu compte de la variation de volume de l'échantillon carburé pour calculer la résistivité : on doit donc s'attendre à une erreur systématique de l'ordre de 20 % par défaut sur toutes les valeurs de ρ_{TaC} ainsi calculées.

B.H. ECKSTEIN et R. FORMAN (8) prétendent que la résistivité de TaC varie peu avec la composition et se contentent donc de donner une loi de variation de ρ avec la température entre 1400 et $3500^\circ K$.

SANTORO (7) nous fournit des renseignements assez riches pour donner une idée de l'ensemble de la question. Il a étudié les variations de la résistivité de TaC_x pour $0,61 \leq x \leq 0,97$ et à deux températures différentes $25^\circ C$ et $2000^\circ C$.

On voit que l'on peut admettre que dans le domaine d'homogénéité de TaC ρ_{TaC_x} est une fonction linéaire du rapport atomique $x=C/Ta$ aussi bien à 25° qu'à $2000^\circ C$.

On voit également que le coefficient de température de la résistivité est très faible pour $TaC_{0,71}$ et qu'il augmente avec x et tend vers une valeur voisine de celle du métal lorsque x tend vers 1.

Les valeurs de ρ données dans la table III,2 sont tirées de l'article de SANTORO (7) par lecture sur graphiques, elles ne sont donc

TABLE III,1

Résistivité électrique de TaC_x

Année	Réf	x	T° C	$\rho_{\mu\Omega\text{cm}}$	$10^3 \times \alpha$	Remarques
1934	37	0	0	12,4	3,64	$\alpha=2,96$ et $3,29 \cdot 10^{-3}$ sur Ta commercial
1939	18	0	0	12,56	3,82	
1960	33	0	25	12,4		
1960	38	0	0	13,1	3,82	
	38	0	20	14,5		
1963	7	0	25	13,6		purifié par fusion de zone Ta commercial valeur moyenne (13,5 à 13,7)
Phase "TaC"						
1932	6	1	0	17,5		très faible
1932	6	5/6	0	180		
1933	34	1	25	93	$\sim 0,05$	Le carbure Ta ₆ C ₅ trouvé par M. ANDREWS n'est autre que du TaC _{0,83} a=4,49 Å
1933	34	1	2000	200	$\sim 0,5$	
1950	39	1	20	400		Il semble que x ait changé lors du chauffage sous vide a=4,445 Å, densité 14,48 g/cm ³
1957	41	0,95	25	35		
	41	0,70	25	120		Composition non contrôlée Extrapolation à basse température de $\rho=102+0,0178 \text{ T}^\circ\text{K}$
1961	8	0,82	22	107	0,17	
		à 0,96				Extrapolation des points mesurés en chauffant sous vide
	8	0,82	22	130	0,034	
		à 0,96				
1962	44	1	25	25		
1963	7	0,71	25	150	0,05	
		0,71	2000	165		
		0,97	25	18,5	1,7	Extrapolée pour x=1 Relation linéaire $\rho=f(\text{C}/\text{Ta})$ Pas de correction pour le changement de volume du ruban
		1	2000	90		
1963	9	0,86	22	117		x non mesuré
	9	0,978	22	32,7		
1965	36	1	20	40	~ 1	Extrapolation
1965	40	1	2000	123	0,33	
	40	1	22	75		
1965	42	0,78	0	283	0,19	
	42	0,80	0	202	0,20	
	42	0,83	0	196	0,215	
	42	0,86	0	194	0,31	
	42	0,93	0	96	0,49	
	42	0,98	0	25	** 3,70	**domaine de température -90 à 400°C *domaine de température 900 à 1250°C mesures entre 1000 et 2400°C extrapo- lées à 0°C
					* 0,75	
1968	19	1	0	40	1,35	

TABLE III,1 (suite)

Année	Réf	x	T °C	$\rho_{\mu\Omega\text{cm}}$	$10^3 \times \alpha$	Remarques
1963	7	0,50	2000	210		Phase Ta_2C Extrapolation Le mode de préparation des échantillons utilisés pour ces mesures nous fait penser que ces valeurs sont attribuées à tort au carbure Ta_2C (cf remarque 2,III-31-31)
1965	42	0,50	2000	280		
	42	0,42	2000	218		
	42	0,50	0	49	2,35	
	42	0,42	0	34	2,70	

TABLE III,2

Résistivité et coefficient de température de la résistivité de TaC_x d'après SANTORO (7)

x	0	0,61	0,68	0,71	0,76	0,79	0,87	0,90	0,93
ρ à 25°C $\mu\Omega\text{cm}$	13,6			150	130	115	75	55	20
ρ à 2000°C $\mu\Omega\text{cm}$	88,3	188	176	165	150	140	125	108	100
$10^3 \times \alpha$	2,75			0,05	0,077	0,11	0,33	0,5	2
$\frac{\rho_{\text{Ta}}}{\rho_{\text{TaC}_x}}$ à 2000°C %	100	47	50,2	53,5	58,9	63	70,6	81,7	88,3

pas très précises. Le coefficient de température de la résistivité entre 0 et 2000°C est estimé à partir de ces données.

On peut remarquer que les filaments de composition moyenne $TaC_{0,61}$ et $TaC_{0,68}$ ne pouvaient être constitués que par un mélange des deux phases Ta_2C et $TaC_{0,7}$. On sait alors (13) que pour de tels filaments biphasés $1/\rho$ est une fonction linéaire de x . C'est pourquoi nous avons estimé la valeur de la résistivité de Ta_2C à 2000°C en extrapolant jusqu'à $x=0,5$ la courbe $1/\rho=f(x)$ obtenue à partir de l'article de SANTORO (7).

Nous trouvons ainsi $\rho_{Ta_2C} \neq 210 \mu\Omega cm$ à 2000°C.

Cette valeur se compare favorablement avec celle donnée par L.B. DUBROVSKAYA, I.I. MATVEYENKO et P.V. GEL'D (42) (cf tableau III,1).

C'est à ces derniers que nous devons l'étude la plus complète sur les effets de la température et de la composition sur la résistivité électrique des deux carbures.

Leurs résultats concernant la phase TaC sont en accord qualitatif seulement avec ceux de SANTORO : pour une composition donnée, ils trouvent en général une résistivité deux à trois fois plus forte que SANTORO.

III-19 - CINETIQUE DE DIFFUSION DU CARBONE

ANG (45), par des mesures d'anélasticité, a trouvé pour le coefficient de diffusion du carbone en solution dans le tantale

$$D = 0,015 \exp (- 27000/RT)$$

Tandis que POWERS (46) en opérant par la même méthode mais à des températures un peu plus élevées et sans doute des concentrations en carbone ou autres impuretés différentes trouve :

$$D = 0,0061 \exp (- 38500/RT)$$

KOVENSKII (47), par la méthode des traceurs, trouve sur un intervalle de température beaucoup plus étendu :

$$D = 0,0028 \exp (- 24600/RT)$$

L'accord entre ces résultats est assez satisfaisant compte tenu de la dispersion habituelle des résultats dans ce domaine. On voit par exemple (table III,3) que le facteur préexponentiel D_0 peut changer de quatre puissances de 10 d'un auteur à l'autre dans le cas de l'auto-diffusion du tantale.

Quand on donne une valeur du coefficient de diffusion du carbone dans un carbure de tantale, il faudrait toujours préciser la composition du carbure sur lequel la mesure a été faite.

TABLE III,3
Constantes de diffusion

Elément diffusant	Phase	Température °C	D_0 cm ² /s	E kcal/mole	Méthode	Référence
Ta ₁₈₂	Ta	1800-2500	2	110	Traceur	50
Ta ₁₈₂	Ta	1200-1300	1300	110	"	51
Ta ₁₈₂	Ta	1250-2200	0,12	98,7	"	52
C	Ta	50- 160	0,015	27	Anélasticité	45
			0,0019	25	"	59
		200- 300	0,0061	38,5	"	46
		600-2600	0,0028	24,6	Traceur C ₁₄	47
				19 ± 6		53
		1200-1600	0,0257	43		54
		1450-2200	0,012	40,3	Traceur	58
C	Ta ₂ C	1800-2700	7	89	Croissance de couche	48
		2200-2750	2,7	85	"	55
		2100-2600	1000	115	"	49
C	TaC	1800-2700	1,04	86	Croissance de couche	48
		1800-2700	0,2	86	Classique	48
		1700-2700	0,18	85 ± 3	Matano	16
		2000-2750	8,8	98,9	Croissance de couche	55
		2100-2600	2	90,7	"	49

RESNICK a entrepris l'étude de la variation du coefficient de diffusion avec la composition du carbure TaC (48). Il a trouvé que :

- à 2500°C le rapport des coefficients de diffusion du carbone et du tantale dans TaC $D_C/D_{Ta} \approx 80$;

- D_C augmente quand la teneur en carbone du carbure diminue. Mais sa variation est moindre que celle prévue par le calcul à partir de la variation du nombre de lacunes.

Plus récemment BRIZES (49) a constaté que le profil de concentration du carbone dans TaC est loin d'être linéaire, ce qu'il interprète en disant que le coefficient de diffusion du carbone dans TaC doit varier d'une puissance de dix dans le domaine d'homogénéité.

CONCLUSION

La revue bibliographique précédente fait apparaître la carence de nos connaissances sur le système Ta-C dans plusieurs domaines, notamment :

- diagramme de phases aux températures moyennes et basses,
- réactivité chimique des phases
- propriétés thermochimiques,
- propriétés électriques des carbures.

III-2 - ETUDE CINETIQUE DE LA PYROLYSE DU PENTANE

III-21 - PRODUITS FORMES

J. WACH a constaté (13,70) que la décomposition du pentane sur le tungstène ou ses carbures W_2C et WC ne donne que ^{de} l'hydrogène gazeux et du carbone qui est fixé par le solide.

Dans notre cas nous avons pu vérifier également que la décomposition de cet hydrocarbure sur la surface du ruban chaud se produit quantitativement selon la réaction globale $C_5H_{12} \rightarrow 5C + 6H_2^{\uparrow}$, donnant :

- a) du carbone qui va pouvoir diffuser vers l'intérieur du ruban,
- b) de l'hydrogène gazeux qui est continuellement pompé hors du réacteur.

Aucune réaction parasite de décomposition partielle ou de dissolution d'hydrogène ne vient compliquer le bilan de matière. C'est seulement lorsque le ruban est complètement carburé et partiellement recouvert de pyrocarbone que le spectromètre de masse permet de détecter des traces d'autres hydrocarbures pouvant provenir de la décomposition partielle du pentane ou de la recombinaison sur les parois de radicaux libres.

Le carbone déposé sur le ruban peut former trois phases en se combinant au métal :

- phase n° 1 : solution solide de C dans Ta
- phase n° 2 : hémicarbone Ta_2C
- phase n° 3 : carbure TaC

A très haute température ($T > 1700$ K) et sous très basse pression de pentane ($P_R < 10^{-6}$ torr) on formera successivement les phases 1, 2, 3. Le ruban ne contiendra jamais plus de deux phases (régime réactionnel).

A très haute température ($T > 1700$ K) et sous des pressions de pentane supérieures, le ruban pourra contenir simultanément les trois phases (régime diffusionnel).

A plus basse température ($T < 1700$ K) et même sous très faible pression ($P_R < 10^{-8}$ torr) il devient impossible de former la phase n° 2. Nos expériences nous permettront de savoir si ce phénomène est dû à la lenteur de la diffusion du carbone dans la phase n° 2 à basse température où à la décomposition eutectoïdale de cette phase.

Les données thermodynamiques montrent que dans nos conditions expérimentales il est impossible d'obtenir un équilibre entre le solide et le gaz et que la dissolution éventuelle d'hydrogène dans le ruban est tout à fait négligeable (67,71).

III-22 - RENDEMENT DE DECOMPOSITION SUR UNE SURFACE PROPRE DE TANTALE

Nous avons préparé une surface propre de tantale en chauffant pendant deux heures sous très bon vide (quelques 10^{-8} torr) et à très haute température (2200 K) un ruban de tantale. Ce traitement élimine par évaporation les impuretés les plus gênantes contenues dans le métal : l'oxygène en particulier (65 à 67).

La solubilité du carbone dans le métal étant très faible à basse température (0,17 at % à 1500°C et 0,07 at % à 1000°C selon D.A. VAUGHAN (68)) mais augmentant rapidement avec la température à partir de 1500°C (fig. III,1) nous avons opéré à température élevée (1800 à 2400 K) et sous très faible pression de pentane (10^{-7} à 10^{-8} torr), pendant des temps courts.

L'ordre cinétique de la réaction de décomposition du pentane est égal à un : en effet pour une température donnée on trouve la même valeur du rendement de décomposition par choc b pour trois pressions de pentane différentes ($2,5 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$ et $2,5 \cdot 10^{-7}$ torr) (fig. III,4).

La réaction est très peu activée. Les résultats expérimentaux sont bien représentés par la formule :

$$b_1 = 0,7 \cdot \exp(-E_1/RT) \quad \text{III,1}$$

avec $E_1 \neq 5$ kcal/mole

Remarque

Nous insistons sur le fait que pour obtenir ces résultats, il est nécessaire d'utiliser du métal très propre et du pentane très pur, exempt de traces d'oxygène ou de vapeur d'eau. Nous avons constaté en ef-

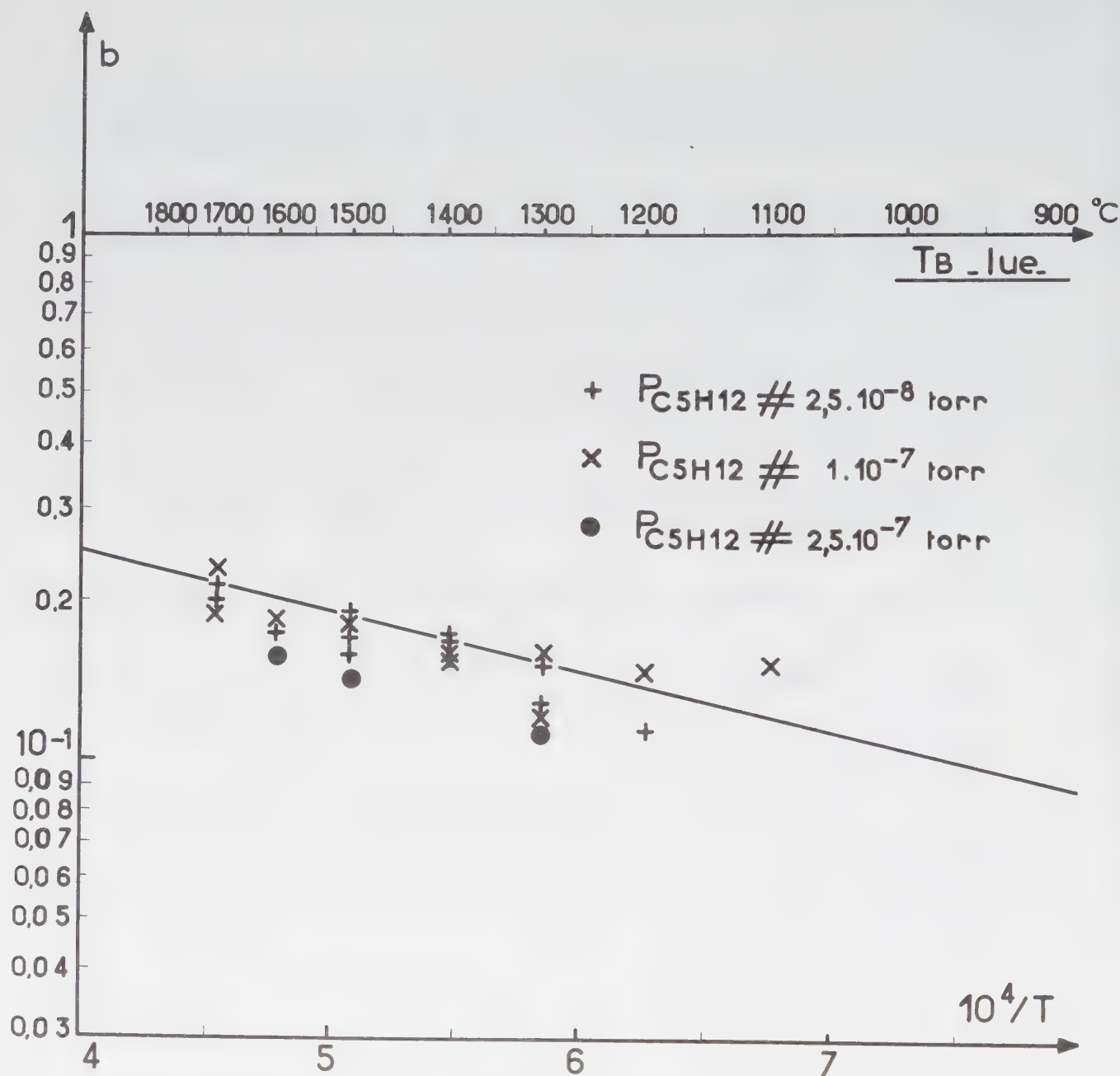


Fig. III, 4: Rendement de décomposition par choc du pentane sur une surface de Tantale propre à diverses températures et pressions. Equation de la droite:

$$b = 0,7 \exp(-5 \text{ kcal/mole/RT})$$

fet que le rendement de décomposition initial est très faible ($\sim 10^{-3}$ à 1800 K) sur un ruban qui n'a subi aucun chauffage sous vide pour le recristalliser et le purifier. Même à 2200 K la décontamination n'est pas instantanée, ce qui laisse penser que le ruban brut contient une quantité appréciable d'impuretés qui ont un pouvoir contaminant pour la réactivité chimique de la surface. Nous avons cherché à savoir quelles impuretés sont responsables de cet effet. Le carbone peut être écarté tout de suite puisqu'aucune passivation n'apparaît ni lors de la formation de la solution solide Ta-C, ni lors de la carburation du métal. Lors du dégazage des rubans neufs nous avons toujours observé une forte augmentation du pic 28 (CO, N₂). Nous avons donc présumé que les agents contaminants sont l'oxygène ou l'azote. On sait que ces deux gaz sont beaucoup plus solubles dans le tantale que le carbone (67,68). Mais l'élimination de l'azote par chauffage sous vide à haute température est beaucoup plus facile que celle de l'oxygène qui semble donc désigné comme le principal responsable de la passivation observée. Ce que nous avons pu vérifier par les manipulations décrites plus loin (IV,2 et V,2).

III-23 - RENDEMENT DE DECOMPOSITION DU PENTANE SUR UNE SURFACE D'HEMICARBURE Ta₂C

Nous avons préparé une surface complètement recouverte en Ta₂C en carburant partiellement à 1900 K un ruban de tantale (la couche d'hémicarbure formée avait une épaisseur de 3 μ au début des mesures et de 6 μ environ à la fin).

Le rendement de décomposition du pentane observé sur cette surface présente une discontinuité vers 1700 K (fig. III,5). Les valeurs obtenues, tant pour le rendement b_2 que pour la température critique à laquelle se produit la brusque variation de b_2 sont indépendantes de la pression de pentane dans le large domaine exploré (1.10^{-7} à 2.10^{-6} torr).

Au-dessus de 1700 K le rendement b_2 est élevé et son énergie d'activation est très faible. Ces résultats expérimentaux sont bien représentés par la formule :

$$b_2 = 0,45 \exp(-E_2/RT) \quad \text{III,2}$$

avec $E_2 \neq 2,2 \text{ kcal/mole}$

Au-dessous de 1700 K le rendement de décomposition diminue rapidement et son énergie d'activation est plus importante. Comme l'ordre cinétique de la réaction reste égal à un, on se trouve bien encore en régime réactionnel. Ces résultats montrent donc que l'hémicarbure Ta₂C subit vers 1700 K une transformation importante dont la nature sera discutée plus loin à la lumière des résultats obtenus sur le carbure TaC.

III-24 - RENDEMENT DE DECOMPOSITION DU PENTANE SUR UNE SURFACE DE CARBURE TaC

On sait que le carbure TaC possède un très large domaine d'homogénéité (1,2,4,42,49,69) qui s'étend environ de TaC_{0,73} à TaC. On remar-

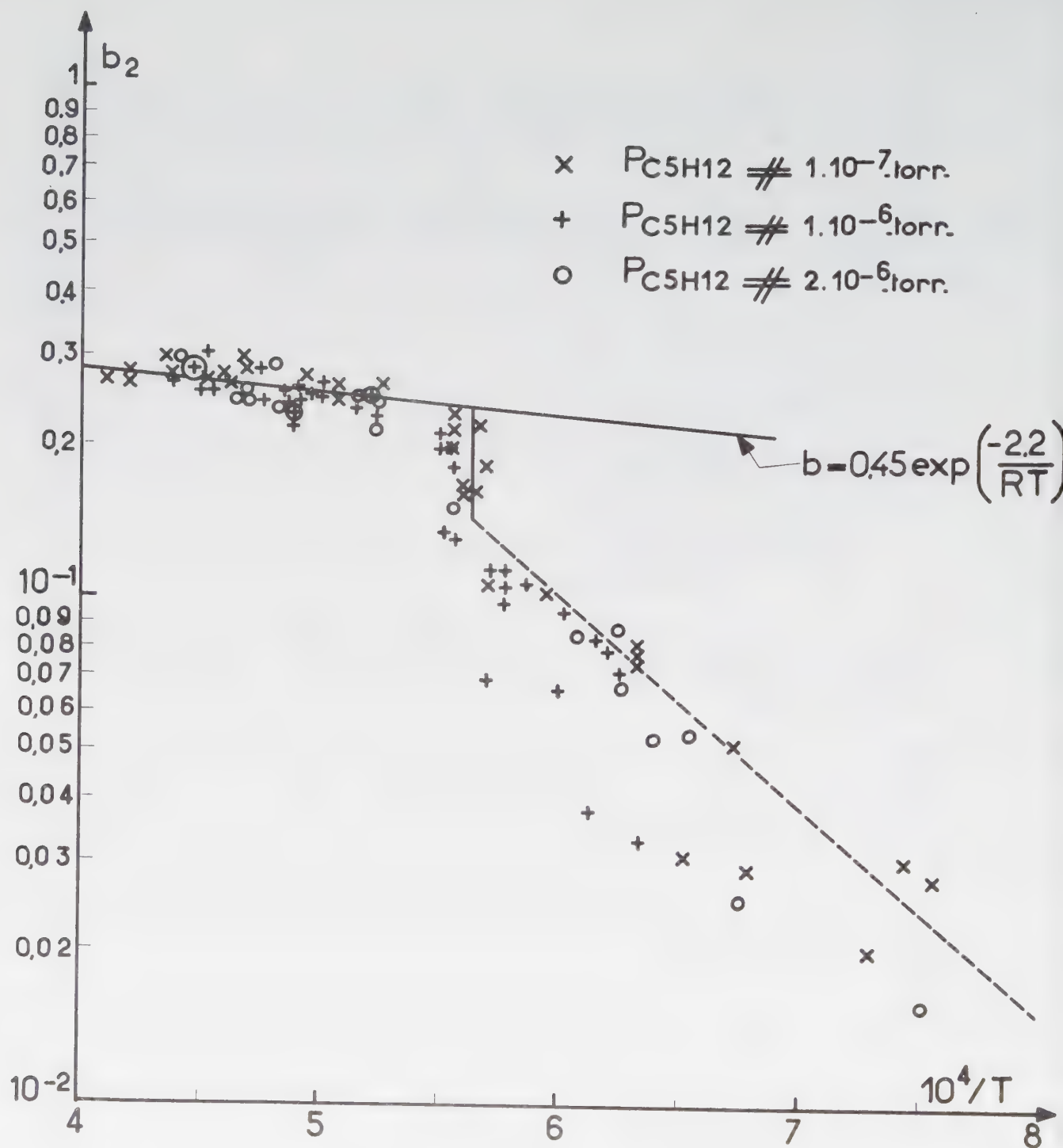


Fig. III,5: Variation avec la température du rendement de décomposition par choc du pentane sur Ta_2C .
 Nous avons reproduit en trait pointillé la droite de la figure 6 correspondant à la variation du rendement sur TaC .

quera (fig. III,2) que la composition limite $\text{Ta}\bar{\text{C}}$ du côté riche en carbone varie peu dans le domaine de température qui nous intéresse, mais que la composition limite $\bar{\text{TaC}}$ du côté riche en tantale est susceptible de varier beaucoup plus rapidement avec la température. Il n'y a malheureusement pas de données précises sur la composition de $\bar{\text{TaC}}$ aux températures moyennes, mais il est certain que les variations de cette composition avec la température ne sont pas négligeables, ce qui est clairement montré par l'importance des précipités qui se produisent au refroidissement dans TaC au voisinage de l'interface $\text{TaC-Ta}_2\text{C}$ (2,4,42,49,69).

Si on fait croître lentement une couche mince de carbure TaC sur une âme de Ta_2C on peut espérer que la composition de la couche superficielle ne s'écartera pas trop de la composition d'équilibre $\bar{\text{TaC}}$: cette composition sera donc fonction de la température.

Nous avons étudié les variations en fonction de la température et de la pression du rendement de décomposition du pentane par choc sur une telle surface (de composition $\bar{\text{TaC}}$ ou presque). Nous avons trouvé (fig. III,6) que l'ordre cinétique de la réaction est égal à un dans le domaine exploré (1400 à 2100 K et 2.10^{-7} à 2.10^{-6} torr). L'énergie d'activation apparente de la réaction est de 19 kcal/mole.

Il ne faut pas oublier que cette énergie d'activation apparente résulte de la superposition de deux phénomènes différents :

- variation du rendement de décomposition avec la composition de la surface (puisque $\bar{\text{TaC}} = f(T)$),

- variation avec la température du rendement de décomposition sur une surface de composition fixée.

Pour pouvoir séparer l'influence de ces deux facteurs, il faut évidemment opérer dans des conditions où la composition du carbure ne dépend pas de la température : il faut donc utiliser un échantillon homogène complètement converti en carbure TaC_x de teneur en carbone suffisante pour que le ruban reste homogène à toute température (partie hachurée du diagramme fig. III,7). Nous avons préparé pour cela un ruban de composition moyenne $\text{TaC}_{0,8}$. Puis nous avons suivi, en fonction de x , les variations du rendement b_x en opérant comme suit :

- a) On mesure le rendement b_x à cinq températures (1320, 1420, 1525, 1630 et 1740 K) et sous une pression de pentane de 6.10^{-8} à $1,4.10^{-7}$ torr. Chaque mesure est faite deux fois : en descente puis en montée en température. La vitesse de carburation est tellement faible dans ces conditions de pression que l'on peut négliger la variation de x entre la première et la dernière mesure de la série.

- b) On augmente ensuite le débit de pentane à travers le réacteur d'au moins un facteur dix et on fait une nouvelle série de mesures de b_x aux mêmes températures.

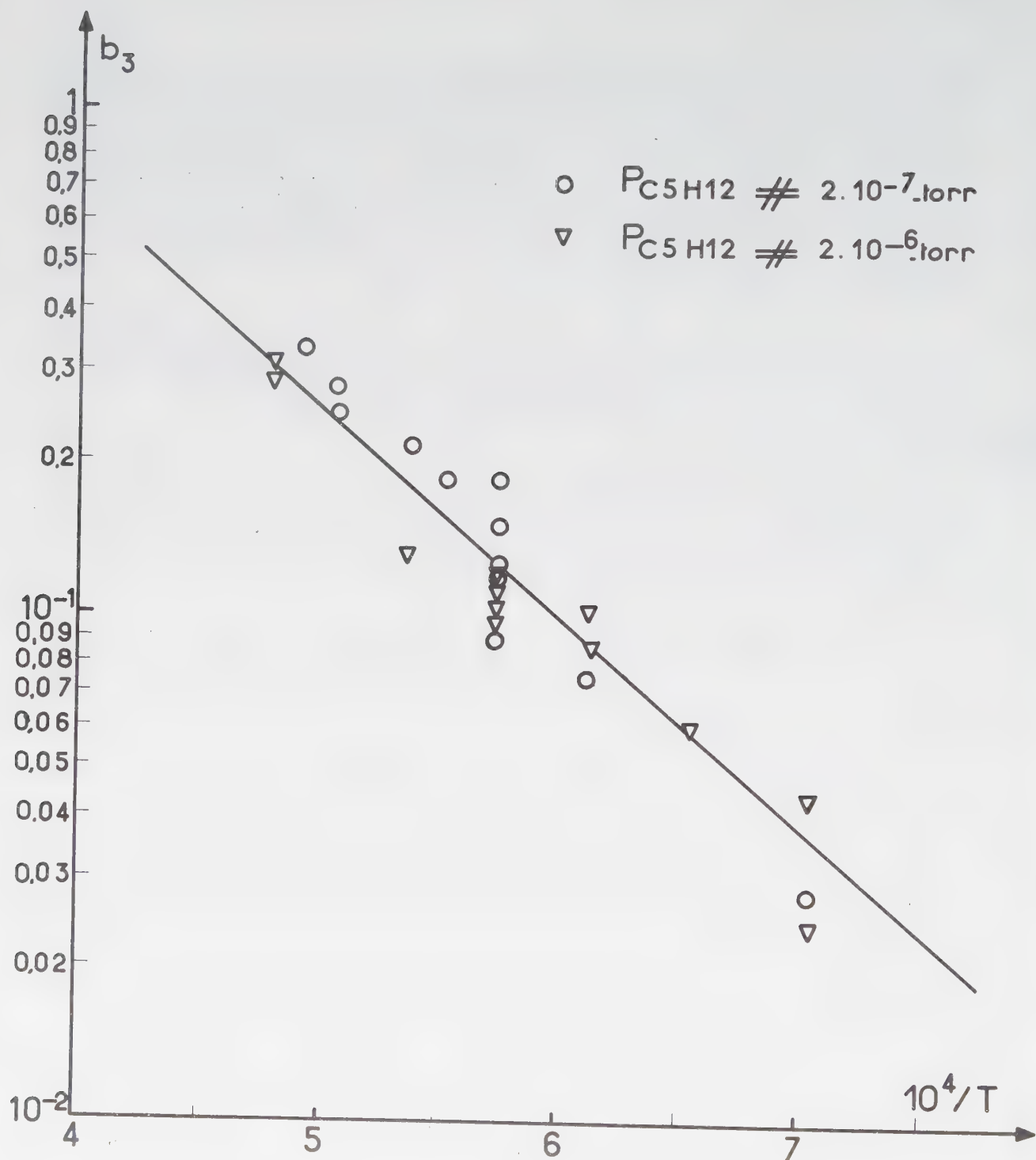


Fig. III,6: Variation avec la température du rendement de décomposition par choc du pentane sur une surface de $\overline{TaC}$. Equation de la droite: $b_3 = 30 \exp. (-19 \text{ kcal/mole/RT})$.

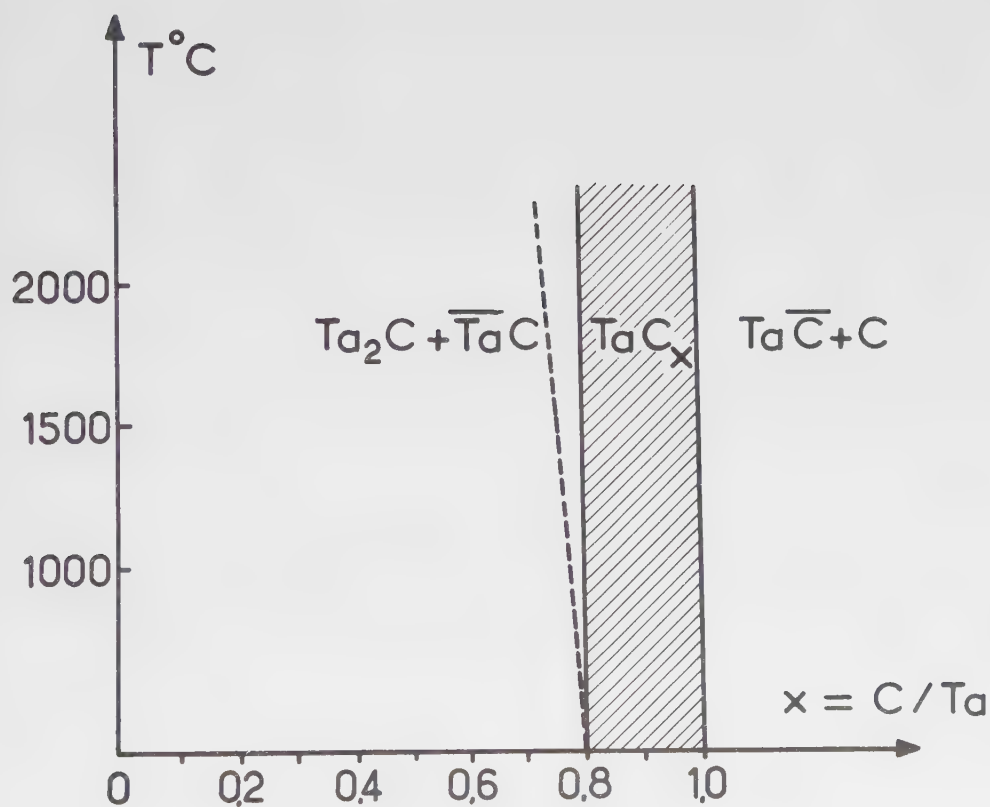


Fig. III.7: Domaine d'homogénéité du carbure TaC_x (obtenu par extrapolation à basses températures du diagramme de STORMS (1)).

c) On effectue ensuite un pas de carburation plus rapide (sous $\sim 3.10^{-4}$ torr de pentane à 1740 K) qui donne à x un accroissement de 0,02.

En recommençant 10 fois le cycle (a,b,c), on fait passer x de 0,8 à 1.

Les résultats obtenus montrent que :

. l'ordre cinétique de la réaction n'est effectivement égal à un que pour les très faibles pressions et les températures élevées. Pratiquement on peut considérer que l'ordre cinétique reste très voisin de un tant que :

$$\begin{array}{ll} T > 1740 \text{ K} & \text{et} \quad P < 1.10^{-6} \text{ torr} \\ \text{ou} & \\ T > 1420 \text{ K} & \text{et} \quad P < 1.10^{-7} \text{ torr} \end{array}$$

. dans ces conditions de température et de pression, le rendement de décomposition b_x est très peu activé et, pour une température fixée, b_x décroît linéairement avec x et tend vers zéro quand x tend vers un (fig. III,8 et III,9). Ce que nous pouvons traduire par la relation :

$$b(x,T) = k(T) \cdot (1-x) \quad \text{III,3}$$

On voit sur la fig. III,10 que les valeurs de k(T) mesurées à 1740, 1630 et 1525 K sont bien représentées par la relation :

$$\begin{array}{ll} k(T) = 1 \cdot \exp(-E_3/RT) & \text{III,4} \\ \text{avec} & E_3 \neq 2,2 \text{ kcal/mole} \end{array}$$

La valeur de k(T) mesurée à 1420 K s'écarte sensiblement de la droite tracée (fig. III,10) ce qui montre bien qu'à cette température, même sous 10^{-7} torr de pentane, on n'a plus un régime réactionnel parfait, mais un régime de transition entre le régime réactionnel et le régime diffusionnel.

III-25 - DISCUSSION

Les résultats obtenus à haute température sur les trois surfaces présentent une ressemblance frappante. En effet, les trois énergies d'activation trouvées ne sont pas significativement différentes et il est bien tentant de généraliser pour les trois surfaces la formule obtenue pour le carbure TaC_x puisque la relation :

$$\begin{array}{ll} b = (1-x) \exp(-E/RT) & \text{III,5} \\ \text{avec} & E \neq 2,2 \pm 1 \text{ kcal/mole} \end{array}$$

permet de représenter assez bien l'ensemble des résultats en donnant à x les valeurs respectives suivantes : zéro pour la solution solide Ta-C, 0,5 pour Ta_2C et 0,8 à 1 pour TaC_x .

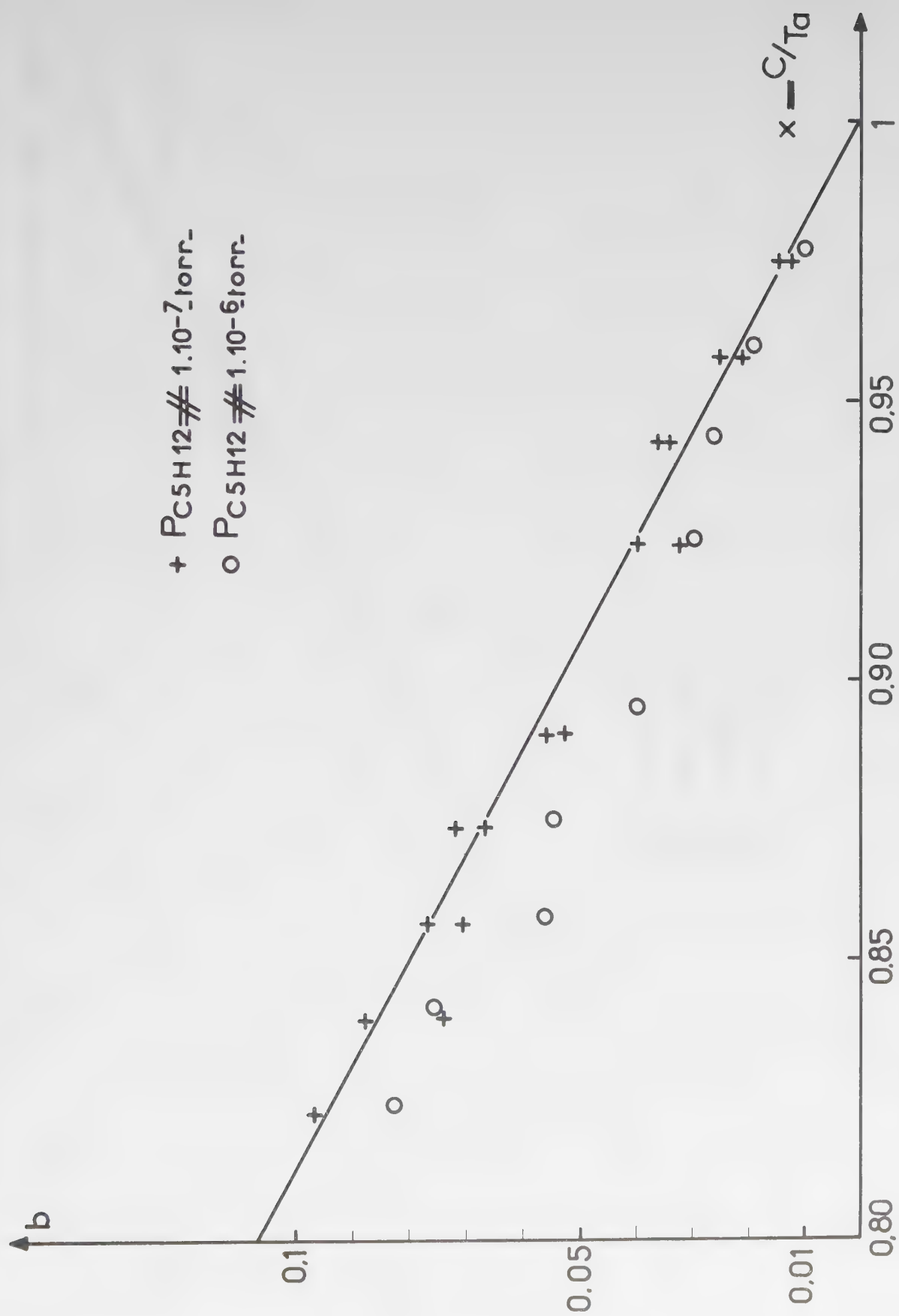


Fig. III, 8: Variation du rendement de décomposition par choc du pentane sur TaC_x en fonction de $x = \text{C/Ta}$ à 1740°K et à deux pressions.

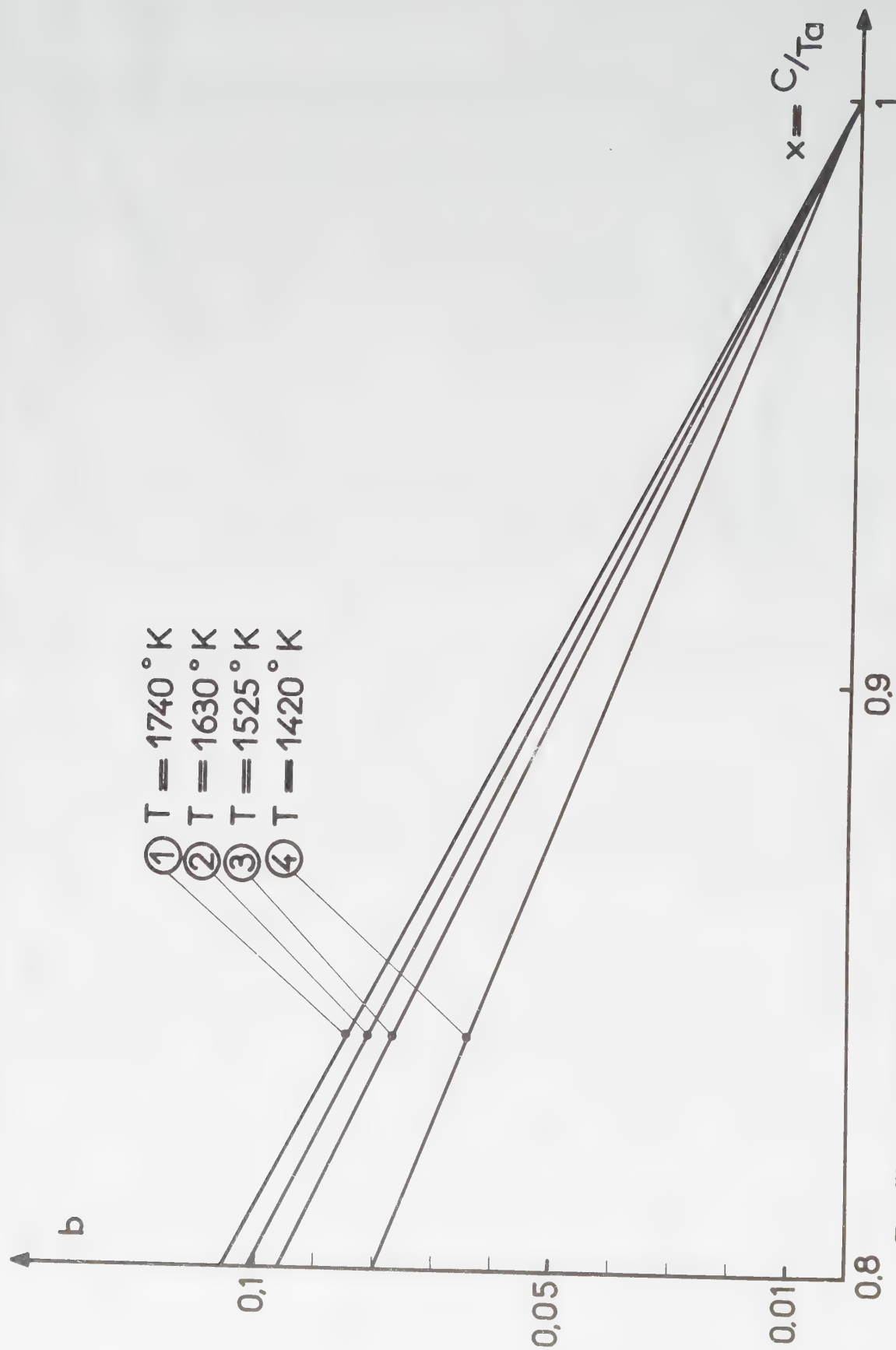


Fig. III, 9: Variation du rendement de décomposition par choc du pentane sur TaC_x en fonction de $x = C/Ta$ à quatre températures.

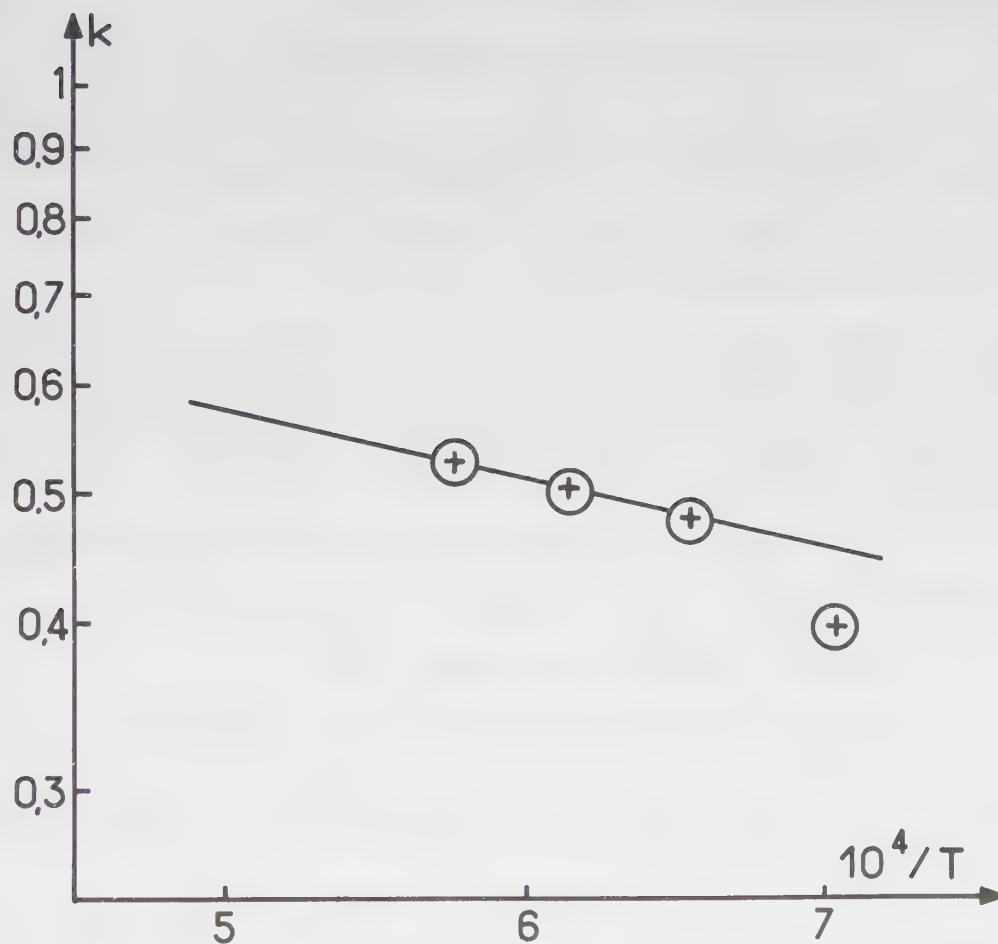


Fig. III, 10: Variation de $\log k$ en fonction de $1/T$
 $k(T) \# \exp. (-2,2 \text{ kcal/mole}/RT)$.

Plusieurs informations peuvent être tirées de nos observations concernant notamment :

- les variations de concentrations dans le domaine d'homogénéité de TaC_x ;
- la température à laquelle $Ta_2C \rightleftharpoons Ta + TaC$;
- les raisons fondamentales d'observation de la relation (III,5) pour la chimisorption d'un hydrocarbure saturé.

III-251 - Domaine d'homogénéité de TaC_x

En utilisant les résultats de la fig. III,6 et la relation (III,5) on peut en effet déterminer la variation avec la température de la composition limite TaC . Par identification, il vient :

$$b = 30 \exp(-19/RT) = (1-x) \exp(-2/RT) \quad \text{III,6}$$

$$1-x \neq 30 \exp(-17/RT)$$

Nous avons tracé (fig. III,11) la partie du diagramme du système Ta-C représentée par la relation (III,6) : la courbe obtenue pour $T < 1700$ K est très plausible et se raccorde bien avec celle donnée pour les très hautes températures par STORMS (1), en formant un point anguleux vers 1700 K, ce qui est en parfait accord avec l'existence d'une réaction eutectoïdale



que nous avons observée à cette température (74) (cf III,3).

III-252 - Stabilité du carbure Ta_2C

Cette réaction eutectoïdale est aussi confirmée par la présente étude puisque :

- la courbe de variation avec la température du rendement de décomposition du pentane par choc sur une surface de Ta_2C (fig. III,5) présente une discontinuité à 1700 K ;
- les mesures faites au-dessous de 1700 K sur cette surface ne se distinguent pas de celles effectuées sur une surface de TaC (fig. III,6) ce qui montre bien que TaC est le seul carbure de tantale stable au-dessous de 1700 K.

III-253 - Modèle de chimisorption d'un hydrocarbure saturé

Deux modèles ont été élaborés au laboratoire :

- le premier, mathématique et purement phénoménologique est tout à fait général (75 à 78) ;
- le second est une interprétation physico-chimique du premier, basée sur la réalité fondamentale que la chimisorption d'un hydrocarbure

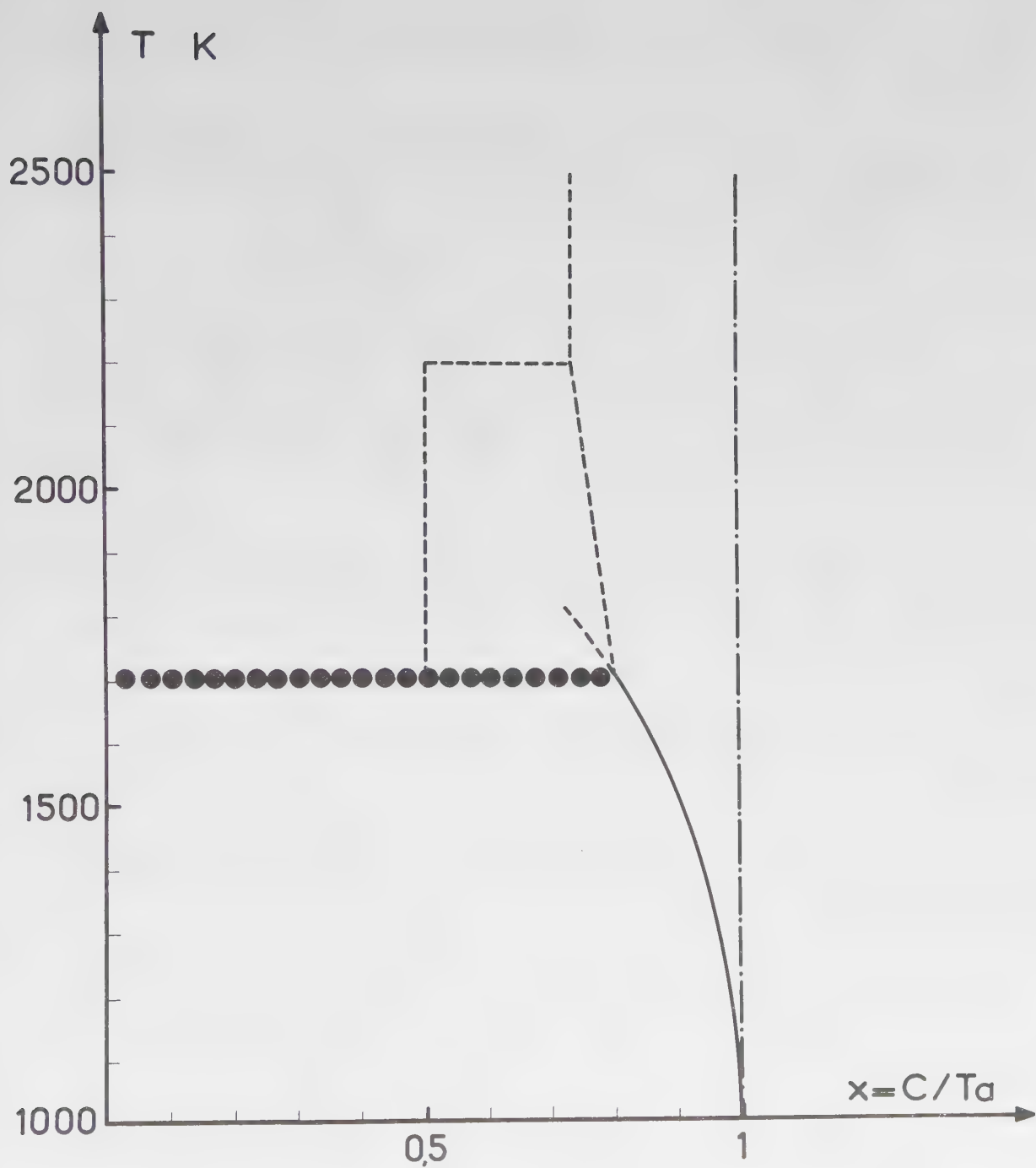


Fig. III, 11: Domaine d'homogénéité de TaC_x :

- d'après la relation III,6 —————
- d'après STORMS (1) ————
- d'après nos résultats

saturé se fait par rupture de liaisons C-H et formation de liaisons carbone-métal (79).

Les résultats obtenus sur carbure de tungstène (79) et ceux du présent travail peuvent s'interpréter par le second modèle. Nous verrons même que ce modèle peut être étendu au cas de l'oxydation catalytique d'un hydrocarbure sur carbure métallique (IV,4).

Dans les deux modèles on considère que la surface réactionnelle peut être divisée en deux fractions distinctes θ_c et θ_m :

- θ_c sera la fraction de surface contaminée par l'hydrocarbure chimisorbé ou par ses produits de décomposition ; dans le second modèle, on considère qu'il s'agit uniquement de carbone résultant de la décomposition complète de l'hydrocarbure et de la désorption instantanée de l'hydrogène (moyennes et hautes températures) ;

- θ_m est la fraction de surface non contaminée.

Si γ_a est la probabilité qu'a une molécule de pentane de se chimisorber par l'un de ses atomes de carbone lors d'un choc sur un site superficiel libre et si γ_a varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius, soit $\gamma_a = \exp(-E/RT)$, le rendement de décomposition par choc sur le ruban sera :

$$b = \gamma_a \cdot \theta_m$$

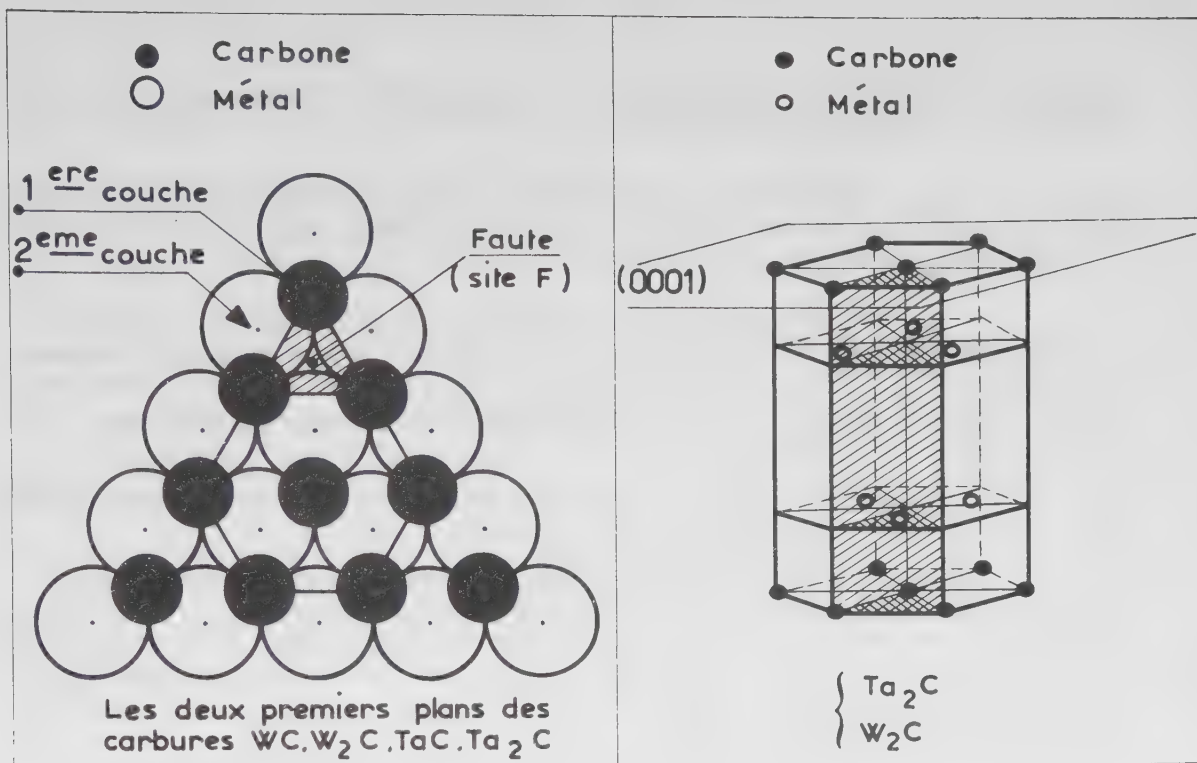
Par identification avec la relation III,5, on obtient :

$$\theta_m = 1-x \quad \text{III,7}$$

Il est clair que cette relation convient certainement pour les cas extrêmes $x=0$ et $x=1$ (75 à 78) ; il était moins évident qu'elle puisse s'appliquer quel que soit x , notamment pour la réaction sur une phase à large domaine d'homogénéité.

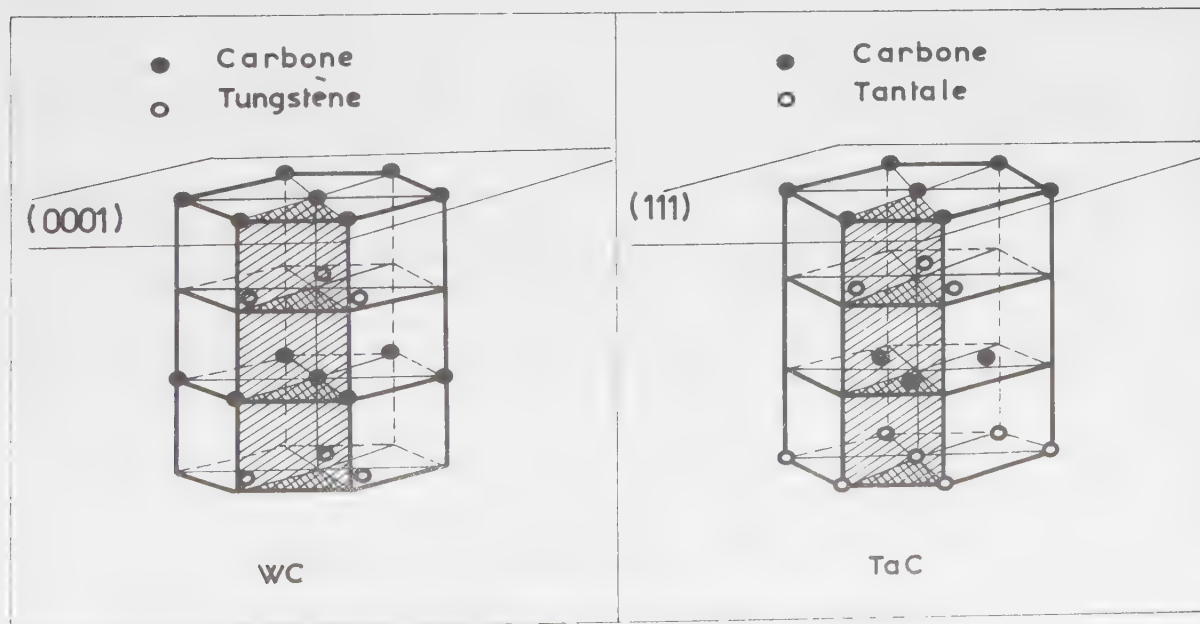
Pour TaC_x , les résultats expérimentaux peuvent facilement être interprétés en admettant que les sites actifs pour la chimisorption de l'hydrocarbure sont les lacunes superficielles du sous-réseau de carbone et que la proportion de sites vacants est la même en surface que dans le solide (où elle est précisément égale à $1-x$).

Dans le cas du carbure Ta_2C , les lacunes du sous-réseau de carbone ne jouent qu'un rôle secondaire, car il existe d'autres sites (79), appelés F sur la figure III,12 a, bien plus nombreux, qui peuvent présenter une activité comparable à celle des lacunes. Ces sites, auxquels il est fait appel pour l'interprétation des valeurs absolues de rendement de décomposition du pentane sur surfaces basales de WC et W_2C et de la germination épitaxiale du graphite (79), sont les fautes d'empilement du sous-réseau de carbone : ils représentent donc une fraction de surface active $\theta_m=0,5$, en accord avec les résultats expérimentaux ob-



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. III,12 : Structure des carbures.

tenus pour l'ensemble des carbures hexagonaux (WC : hexagonal simple, W_2C et Ta_2C hexagonaux compacts).

La différence de réactivité entre TaC (cubique à faces centrées) d'une part et les carbures hexagonaux Ta_2C , W_2C , WC d'autre part, méritait une attention particulière.

Considérons une surface compacte d'orientation (0001) pour les hexagonaux et {111} pour TaC, délimitée par un plan du sous-réseau de carbone (fig. III,12). La présence de ce plan de carbone a été confirmée indirectement (79) et le dégagement de telles surfaces peut être retenu pour deux raisons :

- 1'une fondée sur le principe du minimum d'énergie superficielle (donc dégagement des plans les plus denses) ;

- 1'autre sur des relations d'épitaxie (à savoir : (0001) Ta_2C //{110} Ta et {111} TaC//{110} Ta selon SANTORO et PROBST (17) ; (0001) Ta_2C //{100} Ta et {111} TaC//{100} Ta par analogie avec le système W-C (79)), et le fait que les plans {110} et {100} sont pratiquement les seuls à former le faciès d'équilibre thermique du tantale pur après recristallisation secondaire (80).

Sur la figure III,12 nous avons représenté les premières couches atomiques des quatre carbures. Si l'on ne considère que les deux premiers plans, les quatre carbures considérés présentent des surfaces structurellement identiques (aux très faibles écarts réticulaires près) fig. III,12 a. On aurait donc pu s'attendre à une réactivité identique pour TaC et les trois autres carbures. Or l'expérience montre qu'il n'en est rien.

On remarquera sur les fig. III,12 b,c,d, qu'à l'aplomb des sites F (zone hachurée) on trouve, dans le troisième plan, des atomes de carbone pour TaC, des atomes métalliques pour Ta_2C et W_2C , le vide pour WC.

Aussi devons-nous conclure que c'est la présence de carbone dans le troisième plan qui inhibe la sorption de l'hydrocarbure sur les sites F dans le cas de TaC. Ce résultat nous paraît de la plus haute importance car il consolide le point de vue selon lequel l'aptitude chimisorptive d'un métal de transition et de ses carbures ne fait pas intervenir les propriétés de l'atome isolé, mais plutôt des propriétés collectives, définies par une bande "d" (79).

III-3 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

III-31 - EXPLOITATION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE

III-311 - Variations de la conductance relative

L'allure des courbes de variations de la conductance relative Z avec le degré de carburation $\bar{x} = C/Ta$ est nettement différente suivant

que la carburation est pratiquée à une température supérieure ou inférieure à 1400°C.

a) Les courbes obtenues en carburant à haute température (e.g. 1800°C) (fig. III,13) sont en assez bon accord avec celles que l'on pouvait prévoir à partir des données bibliographiques (7,42). Elles sont caractérisées par :

- la décroissance très rapide, quasi-linéaire, de Z quand $\bar{x}$ augmente de 0 à 0,4

- le minimum présenté pour $\bar{x} \neq 0,5$ par la conductance relative mesurée à chaud qui est le seul indice révélant nettement la formation de Ta_2C .

b) Les courbes obtenues en carburant à des températures inférieures à 1400°C (fig. III,14) se distinguent des précédentes par le fait que la décroissance quasi-linéaire de Z est moins rapide, mais se poursuit au-delà de $\bar{x} = 0,5$.

Les observations précédentes suggèrent que le carbure Ta_2C ne se formerait qu'au dessus de 1400°C. Plusieurs observations complémentaires (cf. III 35,2, III 31,21, III 33,2 et III 34) nous ont permis de confirmer cette interprétation.

Le fait que, quand $\bar{x}$ augmente de 0 à 0,4 la décroissance de Z ne soit pas parfaitement linéaire prouve que le carbure ne se développe pas en couche uniforme parallèlement à la surface du ruban (la carburation préférentielle des joints de grains (cf III,33,13) entraîne une diminution anormalement rapide de Z en début de carburation).

On remarquera que, quelle que soit la température, les points singuliers présentés par les courbes obtenues ne peuvent pas être déterminés avec précision. Cette configuration très défavorable limite considérablement l'intérêt du diagramme $Z = f(\bar{x})$ dans notre cas particulier.

III-312 - Variations de la résistance électrique avec le degré de carburation

La figure III,15 qui montre les variations avec le degré de carburation $\bar{x} = C/Ta$ de la résistance mesurée à 22°C et à 1800°C ne fait pas double emploi avec la figure III,13 car elle permet de mieux voir certains détails.

a) On voit nettement que la variation de résistance est pratiquement linéaire sur un large domaine $0,8 < x < 1$ qui correspond assez bien avec le domaine d'homogénéité attribué à TaC .

b) Autour de $\bar{x} = 0,75$ la résistance varie très peu avec la température.

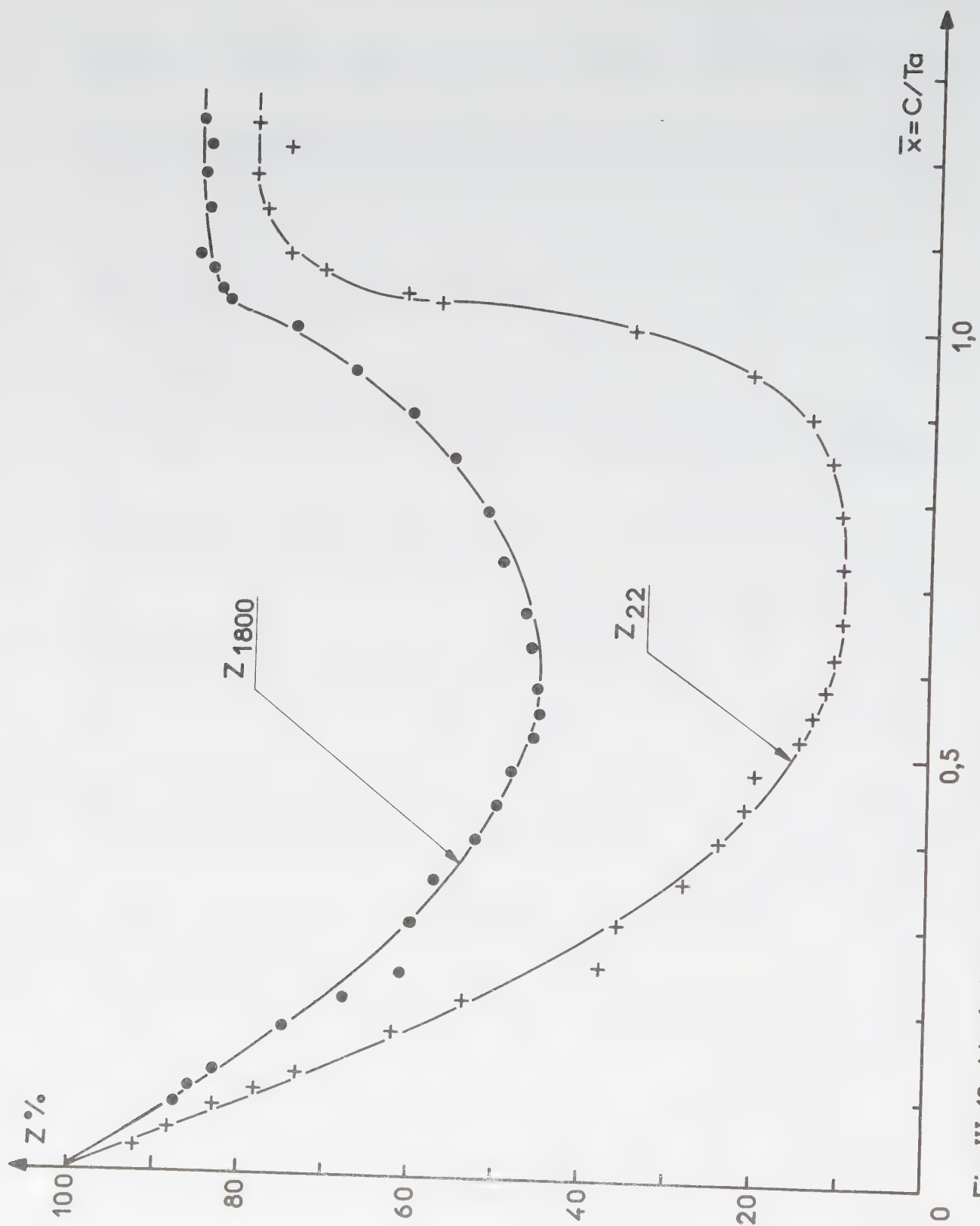


Fig. III, 13: Variation de la conductance relative avec le degré de carburation d'un ruban carburé à 1800°C.

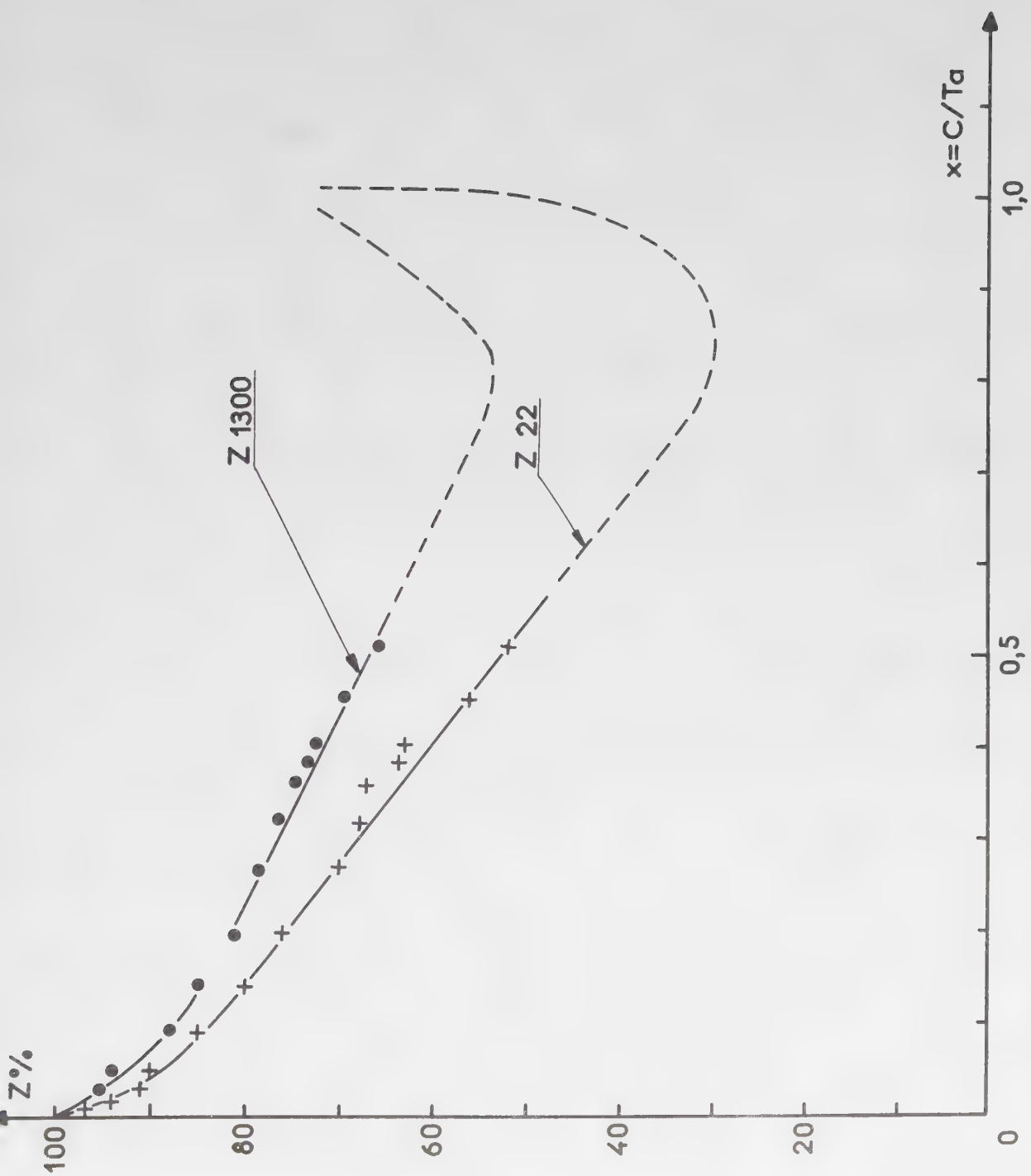


Fig. III, 14 : Variation de la conductance relative avec le degré de carburation d'un ruban carburé à 1300°C.

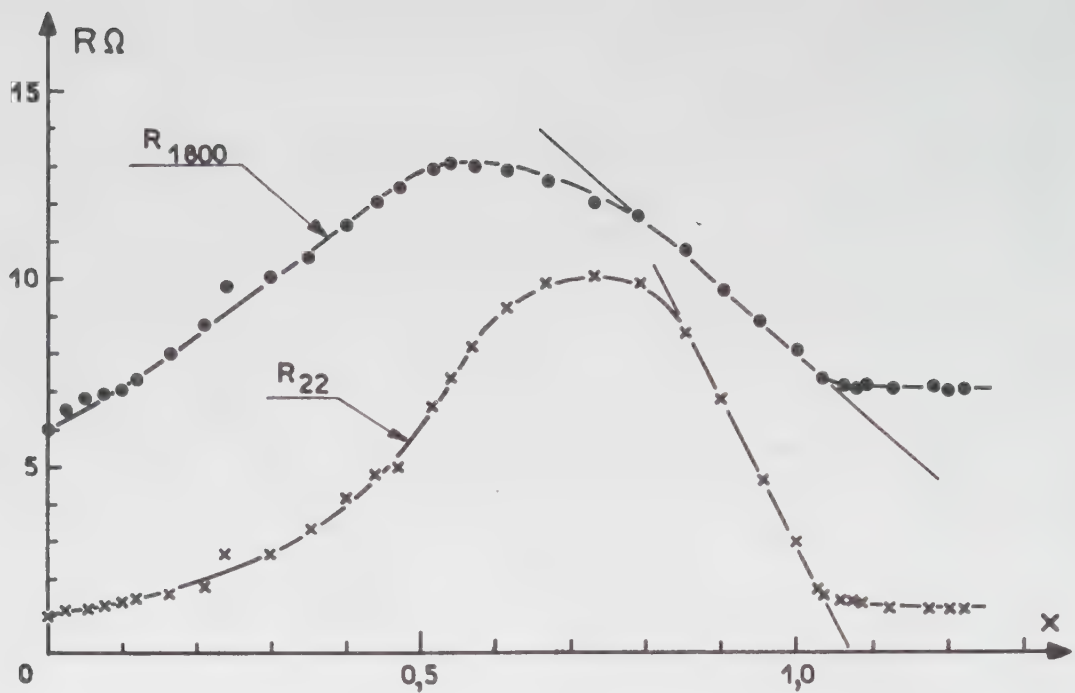
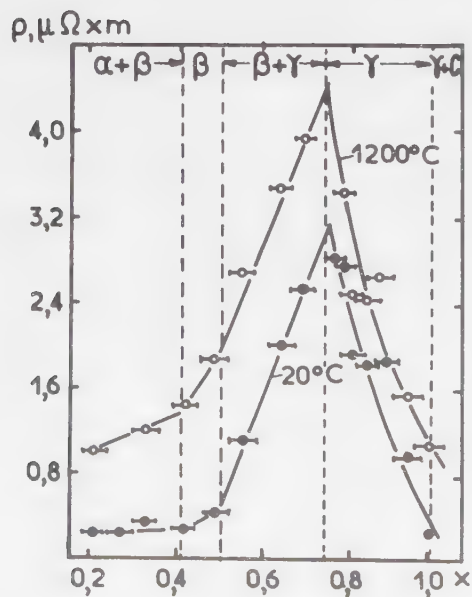
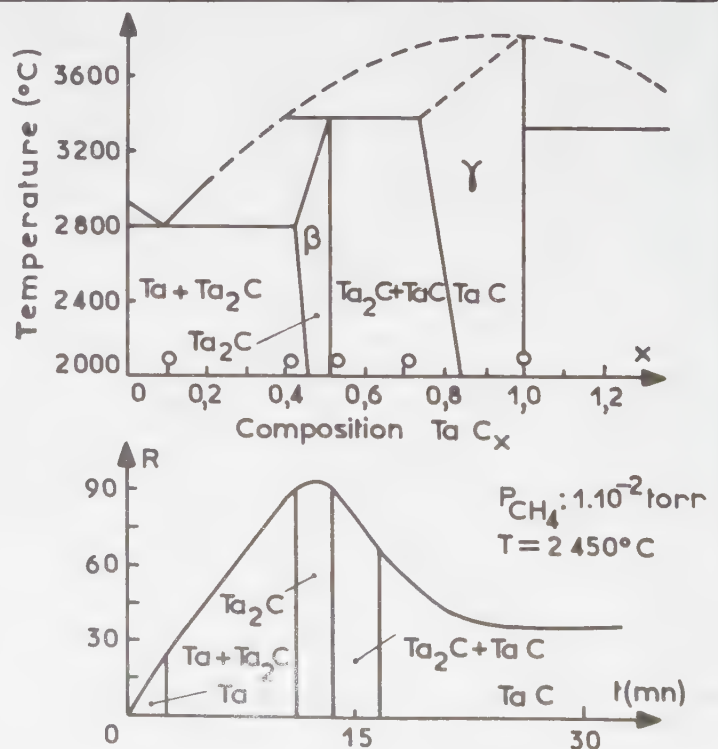


Fig. III, 15: Variation en fonction du degré de carburation de la résistance électrique d'un ruban carburé à 1800°.



(a)



(b)

Fig. III, 16: Variation de la résistivité électrique des carbures $Ta C_x$ avec la composition: (a) selon (41)
(b) selon (43).

c) Au voisinage de $\bar{x} = 0$ les courbes $R = f(\bar{x})$ tournent leur concavité vers les R positifs.

d) La figure III,15 est en bon accord avec la figure (partielle) donnée par SANTORO (7). Elle est en moins bon accord avec celle (fig. III,16 a) de DUBROVSKAYA (42) (nous en verrons la raison plus loin. cf remarque 2 III, 31 31). Elle est en désaccord avec celle donnée par HORSTER et KAUER * (43) et reproduite sur la fig. III,16 b.

III-313 - Variations de la résistance

III-3131 - Mise en évidence de la décomposition eutectoïdale de Ta₂C

On pouvait prévoir par le calcul que si la décomposition eutectoïdale de Ta₂C en Ta + TaC a lieu, elle doit se traduire par une variation importante de la résistance électrique lors de chauffages sous vide. En effet, on peut estimer la valeur de la conductivité γ_E que devrait présenter la couche eutectoïdale (milieu à deux phases), connaissant d'une part les conductivités respectives γ_1 et γ_3 de Ta et de TaC et d'autre part le titre volumique X de cette couche en phase Ta. Si le milieu est une dispersion isotrope et uniforme d'une phase dans l'autre, on peut utiliser une formule théorique proposée récemment (81) :

$$\gamma_E = X^2 \gamma_1 + (1-X)^2 \gamma_3 + 4X(1-X) \frac{\gamma_1 \gamma_3}{\gamma_1 + \gamma_3} \quad \text{III,8}$$

ou encore une formule semi-empirique assez souvent utilisée (81) :

$$\text{Log } \gamma_E = X \text{ Log } \gamma_1 + (1-X) \text{ Log } \gamma_3 \quad \text{III,9}$$

On peut prendre aussi un modèle très simple en considérant que le tantale est disposé en minces lamelles d'orientation équiprobable dans toutes les directions ; ce modèle (13) conduit à :

$$\gamma_E = \gamma_3 + \frac{2X}{3} (\gamma_1 - \gamma_3) \quad \text{III,10}$$

* HORSTER et KAUER (43), ayant enregistré les variations de la résistance en fonction de la durée t de la carburation pratiquée sous pression constante de méthane (10^{-2} torr) à 2450°C, pensaient pouvoir passer directement à la courbe $R = f(\bar{x})$ en écrivant que $\bar{x} = kt$, ce qui revient à supposer constant le rendement s de décomposition par choc du méthane sur la surface de l'échantillon. Cette hypothèse nous paraît inacceptable compte tenu de nos observations sur le rendement de décomposition par choc du pentane (cf III,2) et a visiblement conduit les auteurs à une interprétation erronée des courbes expérimentales.

On peut enfin considérer un milieu idéal (cas extrême) où toutes les lamelles seraient parallèles à la surface du ruban ; on aurait alors :

$$\gamma_E = \gamma_3 + (\gamma_1 - \gamma_3) X \quad \text{III,11}$$

On calcule aisément la valeur de X pour la couche entectoïdale sachant que d'une part Ta_2C (composition vraie $TaC_{0,45}$) se décomposerait quantitativement en Ta + $TaC_{0,75}$ (comme le laissent prévoir les calculs thermodynamiques que nous présenterons plus loin, cf discussion III,35) et que d'autre part les densités des phases pures sont respectivement de 16,6 et 14,65 g/cm³ pour Ta et $TaC_{0,75}$ (1,3). On trouve $X \neq 0,36$.

A la température ambiante le carbure $TaC_{0,75}$ est douze fois moins conducteur que Ta (7,9,42). Avec $\gamma_3 = 0,084 \gamma_1$ les quatre formules précédentes (III,8 à III,11) donnent respectivement :

- la première et la seconde $\gamma_E \neq 0,23 \gamma_1$
- la troisième $\gamma_E \neq 0,30 \gamma_1$
- la quatrième $\gamma_E \neq 0,41 \gamma_1$

Comme à la température ambiante le carbure Ta_2C est lui aussi environ douze fois moins conducteur que Ta ($\gamma_2 \neq 0,08 \gamma_1$) il en résulte que la décomposition eutectoïdale doit s'accompagner d'une augmentation relative de conductivité ($\gamma_E - \gamma_2 / \gamma_2$) ou de conductance (il n'y a pratiquement pas de variation de volume lors de la transformation) de 190 à 410 %.

Une simple précipitation de Ta dans Ta_2C , due à la variation avec la température du domaine d'homogénéité de Ta_2C , conduirait, quant à elle, à des valeurs maximales de conductivité $\gamma = 0,16 \gamma_1$ (formule III,11 avec $X = 0,09$), donc à une augmentation maximale de conductance de 100 %. Cette augmentation étant au moins deux fois plus faible que celle prévue dans l'hypothèse de la décomposition eutectoïdale de Ta_2C , la mesure des variations de la résistance électrique doit pouvoir permettre de tester la stabilité du carbure Ta_2C .

Pour cela nous avons carburé un échantillon à 1900°C jusqu'à atteindre une composition moyenne $TaC_{0,4}$. Ce ruban contenait donc environ 90 % de Ta_2C (composition vraie $TaC_{0,45}$) et une âme de tantale non carburée. Nous lui avons fait subir trois types de traitements thermiques :

a) Si on trempe l'échantillon après un maintien prolongé à très haute température la résistance mesurée à la température ambiante correspond au point B de la fig. III,17.

b) Si on augmente progressivement le courant de chauffage I, on peut distinguer quatre étapes dans la variation de résistance :

- la résistance croît d'abord régulièrement avec I et ne dépend pas visiblement de la vitesse de montée en température (partie BC de la courbe, fig. III,17) ;

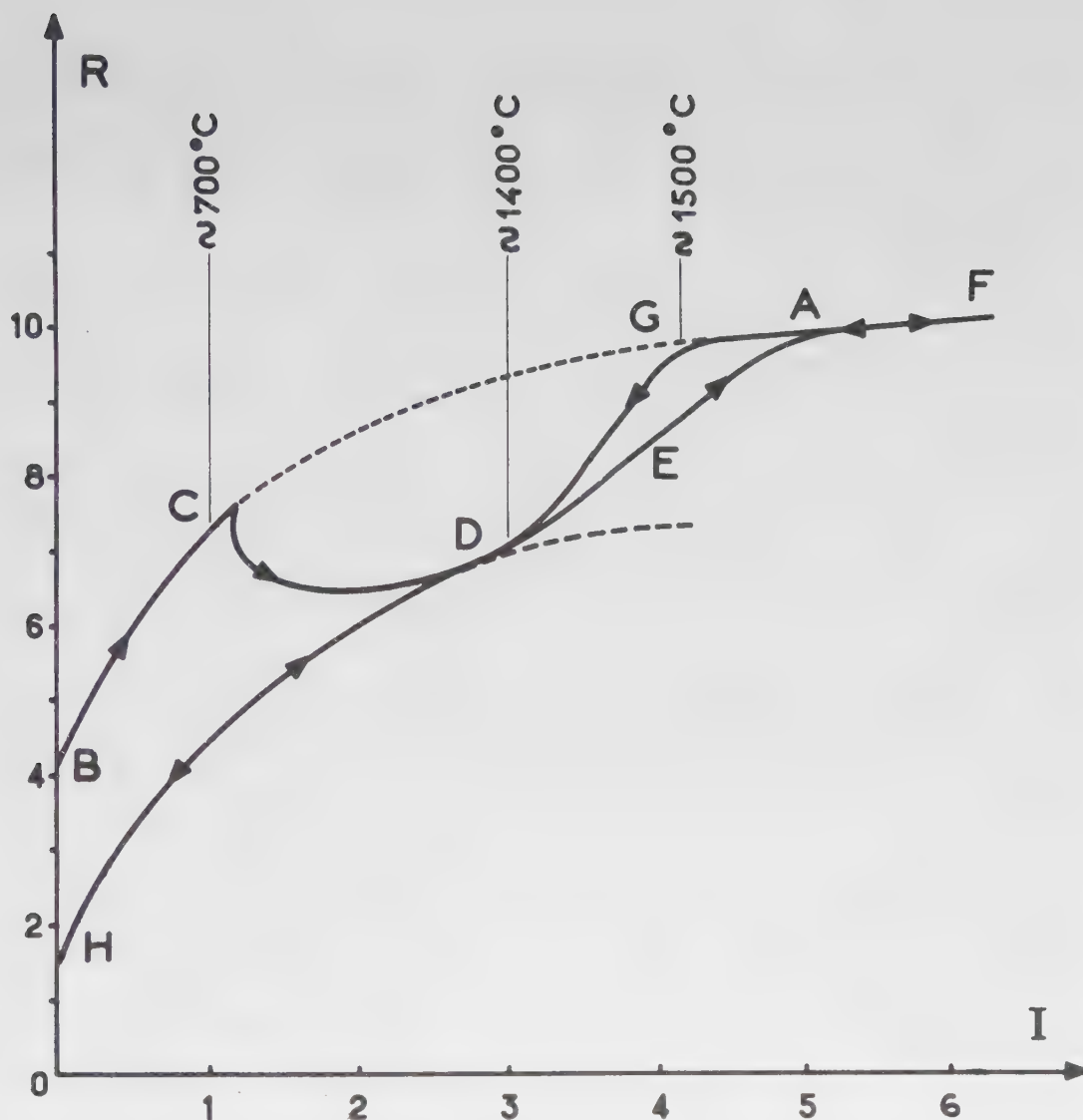


Fig. III , 17 .

Résistance $R(\Omega)$ de l'échantillon de composition moyenne $TaC_{0,4}$ en fonction de l'intensité $I(A)$ du courant de chauffage. La résistance initiale du ruban de tantale recristallisé était de $0,735 \Omega$ à $25^\circ C$. Cette courbe a été établie à partir d'environ 500 points expérimentaux. Les valeurs absolues des résistances mesurées le long du tronçon $FACB$ sont en accord avec les valeurs calculées en supposant que le ruban contient une couche uniforme de Ta_2C et une âme non carburée correspondant à environ 10 % de l'épaisseur du ruban. Les valeurs absolues mesurées le long du tronçon DH sont en bon accord avec celles que laisse prévoir un modèle théorique de description de la couche eutectoïdale.

- lorsque la température de l'échantillon atteint 600 à 700°C (valeur estimée d'après la résistance électrique et l'énergie dissipée) la résistance commence à décroître. Elle évolue d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, mais même à 1300°C il faut attendre une bonne heure pour que l'évolution cesse d'être visible (partie CD de la courbe, fig. III,17) ;

- au-dessus de 1400°C on assiste à une évolution en sens inverse (partie D.E.A. de la courbe, fig. III,17) ;

- au-dessus de 1500°C la résistance n'évolue plus au cours du temps. Elle croît régulièrement avec la température (partie AF de la courbe, fig. III,17).

c) Si, étant arrivé au point F (fig. III,17), on diminue lentement le courant de chauffage I, la résistance décroît suivant une courbe du type F.A.G.D.H. La résistance décroît rapidement lorsqu'on franchit la température critique de 1400°C. On obtient alors une résistance à froid (point H, fig. III,17) deux fois et demi plus faible que celle obtenue en trempant l'échantillon depuis une température supérieure à 1500°C. Au point H, la conductance brute de l'échantillon est égale à 0,47 fois celle du tantale ; en déduisant la contribution de l'âme non carburée, il reste une conductance relative de 0,37. Cette valeur est incompatible avec une précipitation de tantale uniquement due à la variation avec la température du domaine d'homogénéité de Ta_2C (on aurait $\gamma/\gamma_1 \leq 0,16$ comme prévu plus haut). Si on attribue cette valeur à la couche eutectoïdale, la conductance relative de 0,37 correspond à une conductivité relative de 0,33. Cette valeur est bien comprise entre les valeurs théoriques des modèles 3 et 4, basés sur une précipitation eutectoïdale sous forme de lamelles, soient respectivement 0,30 et 0,41. On remarquera que la valeur expérimentale est très proche de celle prévue pour le modèle de lamelles d'orientation équiprobable dans toutes les directions (écart de 10 %).

Les variations de résistance électrique observées s'expliquent donc fort bien si l'on considère que :

- au-dessus de 1500°C, le ruban ne contient que du carbure Ta_2C et un peu de métal non carburé (partie AF figure III,17) ;

- le carbure Ta_2C peut être retenu par trempe à la température ordinaire et il reste métastable au-dessous de 600°C (partie BC, fig. III,17) ;

- entre 600 et 1400°C le carbure Ta_2C est instable et se décompose en donnant Ta + TaC (partie CD fig. III,17) ;

- la réaction inverse a lieu au-dessous de 1400°C (partie DA fig. III,17).

Tout cela revient à dire que, à 1400°C environ, le carbure Ta_2C se décompose eutectoïdalement en Ta + TaC.

Remarques

1 - On sait (1) que le carbure Ta_2C subit une transition ordre-désordre vers 2200°C devant s'accompagner aussi d'une variation

de résistance électrique, mais vu le domaine de température dans lequel nous avons opéré, nous n'avons pas à envisager cette transformation.

2 - DUBROVSKAYA et al. (42) ont constaté, comme nous, que la résistance électrique d'échantillons partiellement carburés à haute température (par frittage de poudres à 2200°C dans leur cas) puis trempés diminuait lors des chauffages sous vide ultérieurs à température plus modérée ($\leq 1230^\circ\text{C}$) : ils ont attribué ce phénomène à la libération des contraintes dues à la trempe. Aussi ont-ils fait subir un recuit de 25 heures à 1350°C à tous leurs échantillons destinés à l'étude de l'effet de la température et de la composition sur la résistivité des carbures de tantale. D'après nos résultats, un tel traitement thermique doit provoquer la décomposition complète du carbure Ta_2C et Ta et TaC, si bien que les propriétés électriques attribuées par ces auteurs au carbure Ta_2C (qui sont d'ailleurs en désaccord avec les résultats de SAMSONOV (41)) ne seraient en fait que celles du mélange eutectoïdal Ta + TaC.

III-3132 - Coefficient de température de la résistivité électrique

Nous nous sommes contentés dans un premier temps de calculer la valeur moyenne du coefficient de température de la résistivité électrique entre 22°C et la température de carburation T(°C) par la relation :

$$\alpha = \frac{R_T - R_{22}}{TR_{22} - 22R_T} \quad \text{III,12}$$

Nous avons ensuite étudié plus finement le comportement, en fonction de la température et de la composition, de la résistivité électrique du carbure TaC (cf III,314).

Les figures III,18 et III,19 montrent les variations de α avec le degré de carburation obtenues dans le cas d'échantillons carburés respectivement à 1900 et 1300°C.

On voit que pour ce qui est des variations de α dans le domaine d'homogénéité de TaC, ces premiers résultats sont en assez bon accord avec ceux de SANTORO (7) et de DUBROVSKAYA (42). Par contre, nous trouvons pour Ta_2C (fig. III,18) une valeur de α très inférieure à celle que DUBROVSKAYA (42) attribue à ce carbure, mais que, d'après nous, il convient d'attribuer plutôt au mélange eutectoïdal Ta+TaC (cf remarque 2, III,3131) comme le confirme encore la comparaison avec les valeurs de α que nous avons obtenues pour l'échantillon carburé à 1300°C (fig. III, 19) et ne contenant donc pas de Ta_2C .

Remarque

On démontre facilement que, pour un échantillon contenant deux phases réparties en couches parallèles à la surface, la variation de α en fonction de la composition est donnée par la relation :

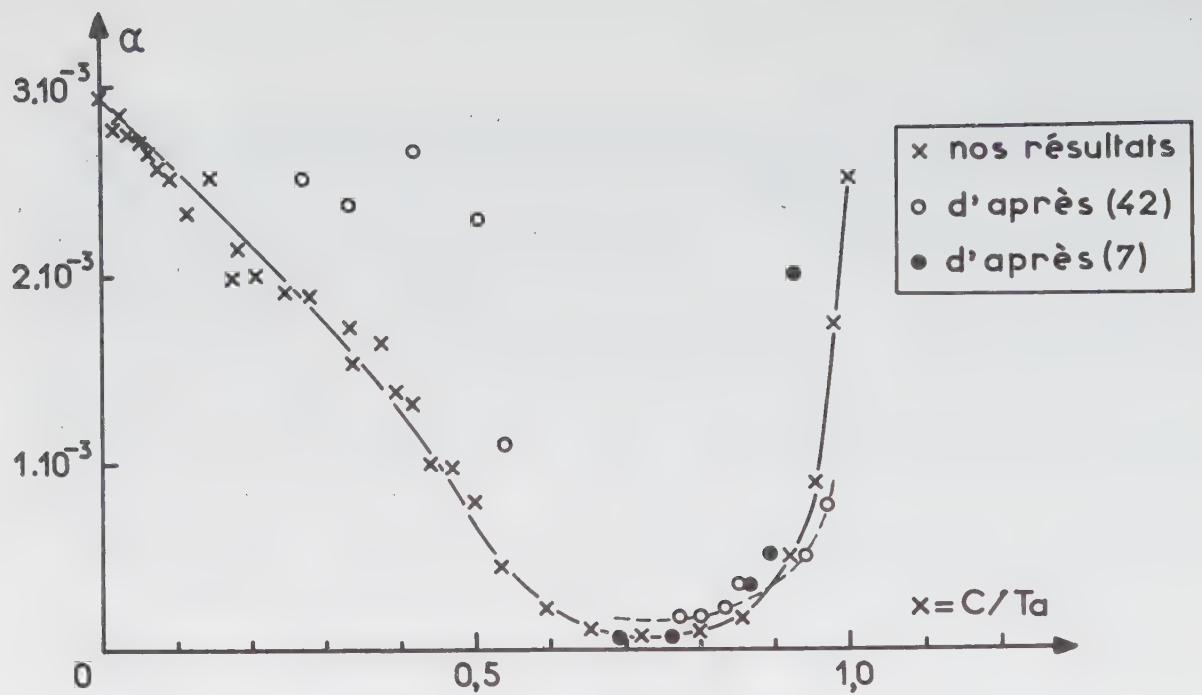


Fig.III,18: Variations du coefficient de température de la résistivité d'un échantillon carburé à 1900°C .

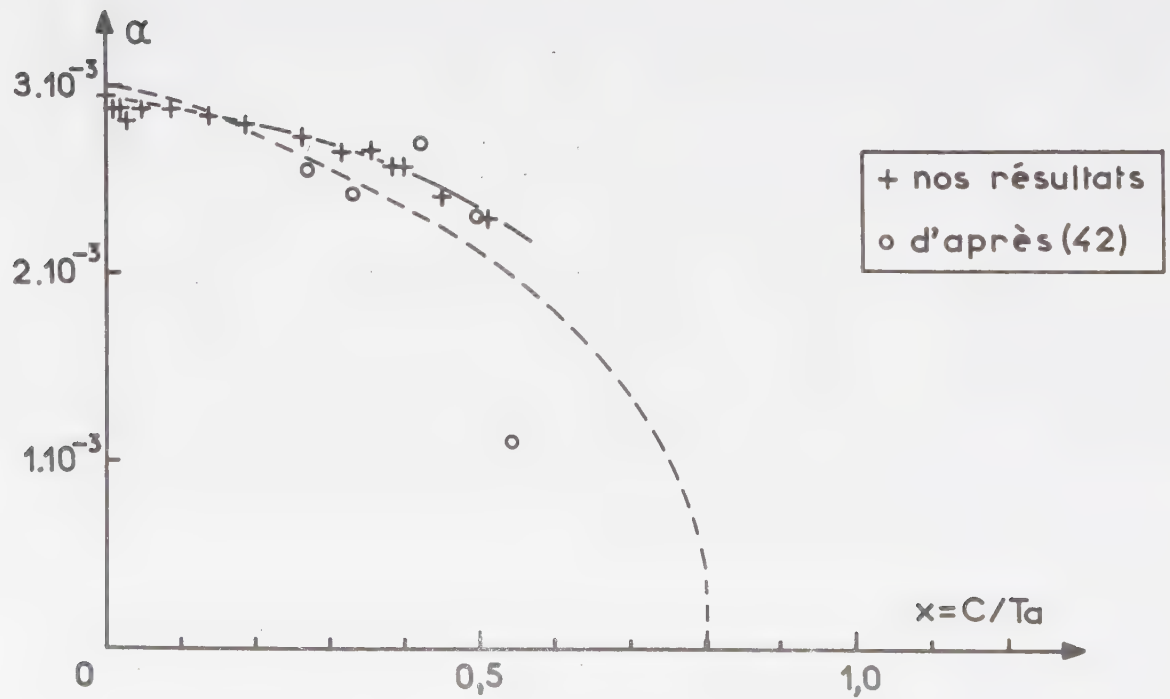


Fig.III,19: Variation du coefficient de température de la résistivité d'un échantillon carburé à 1300°C .

$$\alpha = \alpha_i \frac{1-f}{1+(K-1)f} + \alpha_j \frac{Kf}{1+(K-1)f} \quad \text{III,13}$$

où α_i et α_j sont les coefficients de température respectifs des phases i et j,

f la fraction de la phase i transformée en la phase j,

et

$$K = \frac{Z_j}{Z_i} \cdot \frac{1+\alpha_i T}{1+\alpha_j T}$$

Z_i et Z_j représentant les conductances relatives des deux phases à la température de 0°C.

On voit donc que le fait que sur la figure III,18 α semble varier linéairement pour $0 < \bar{x} < 0,5$ est purement fortuit. (Il se trouve simplement qu'alors $K \neq 1$).

Nos résultats expérimentaux figurant sur la figure III,19 sont en assez bon accord avec ceux prévus par la formule théorique (III, 13) en prenant $\alpha_1 \neq 3 \cdot 10^{-3}$ pour Ta, $\alpha_2 \neq 10^{-4}$ pour TaC_{0,8} et $K \neq 0,3$ (tracé pointillé).

III-314 - Influence de la composition et de la température sur les propriétés électriques du carbure TaC

Le domaine d'homogénéité du carbure TaC se prêtait bien à une étude plus approfondie de l'effet de la température et de la composition sur les propriétés électriques.

Les figures III,20 et III,21 résument nos résultats.

Pour une composition fixée du carbure TaC_x, $0,82 < x < 1$, la résistivité électrique varie linéairement avec la température entre 1000 et 1500°C (fig. III,20). On voit cependant que le coefficient de température de la résistivité diminue légèrement quand la température augmente de 22 à 1500°C.

On remarquera que les différentes courbes obtenues pour diverses compositions (fig. III,20) sont presque parallèles, ce qui montre que l'augmentation de résistivité due aux lacunes du sous-réseau de carbone est pratiquement indépendante de la température.

Pour une température fixée ($1000 < T < 1500^\circ\text{C}$) la résistivité du carbure TaC_x varie linéairement avec la composition (fig. III,21) et les différentes courbes obtenues pour diverses températures sont parallèles : l'augmentation de résistivité due à l'augmentation de température est indépendante de la composition. Toutefois, la variation de la résistivité avec x cesse d'être linéaire à basse température (22°C par exemple).

La relation simple ci-dessous (III,14) permet donc de représenter les variations de la résistivité en fonction de la composition

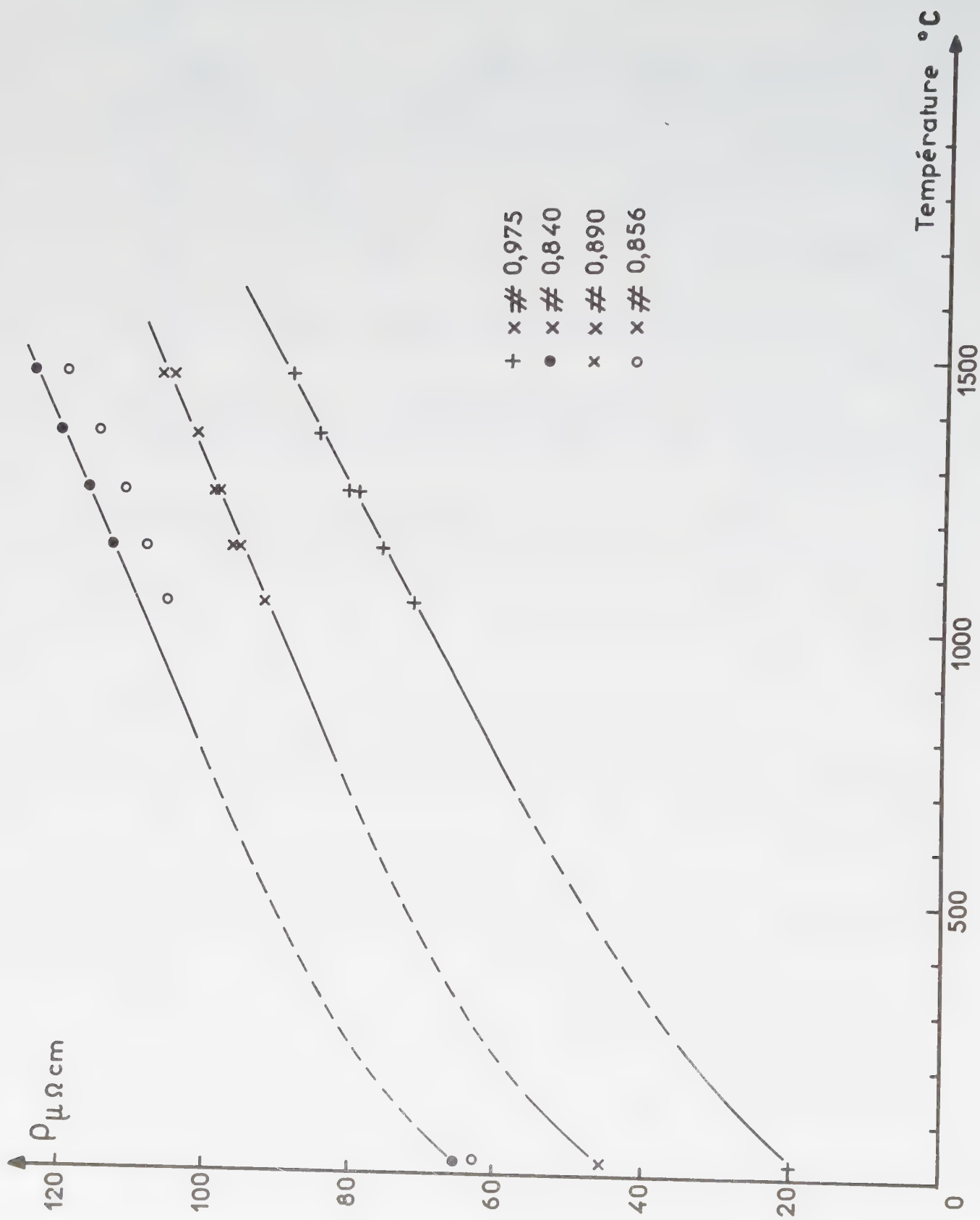


Fig. III,20: Variations de la resistivité de TaC_x avec la température.

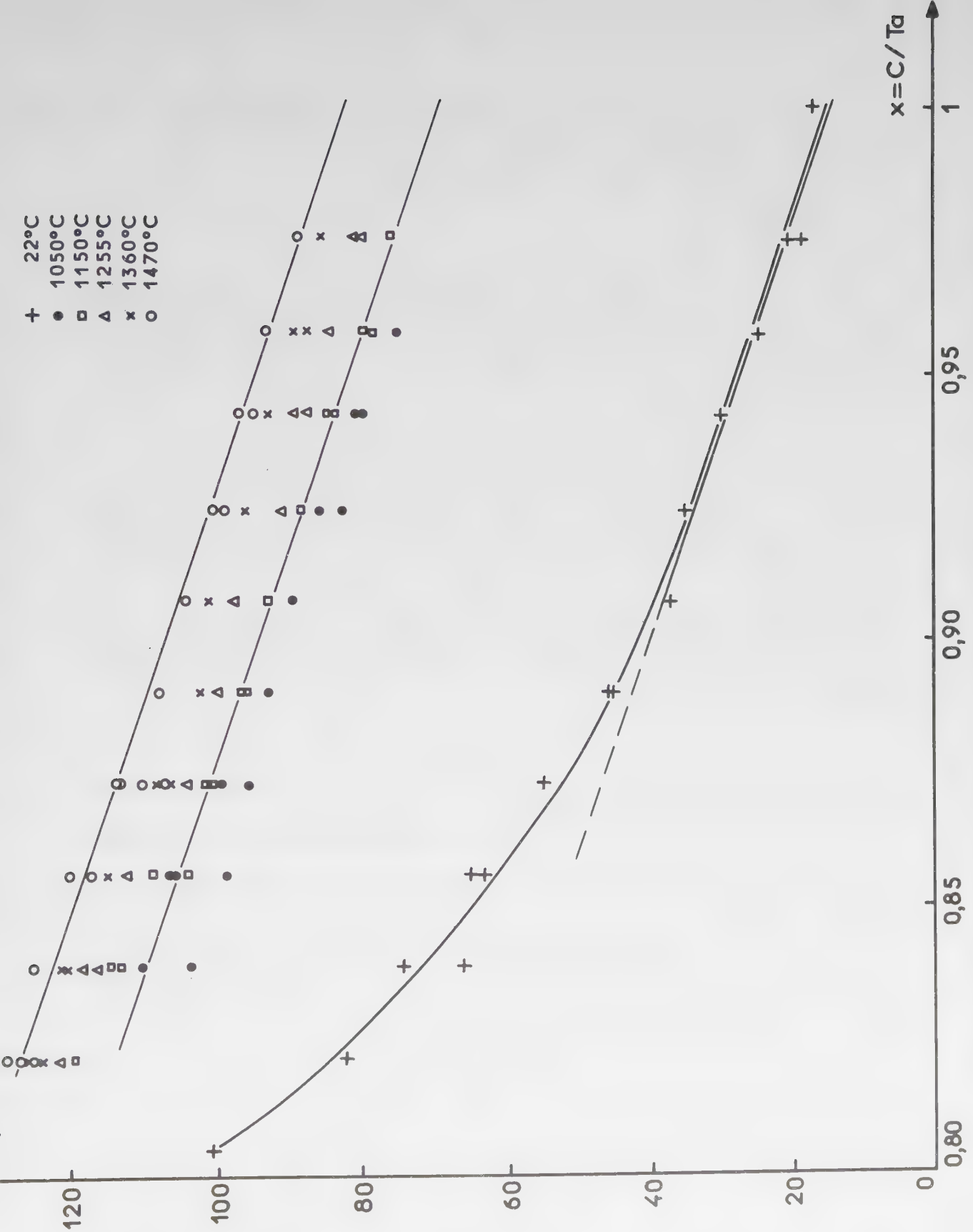


Fig.III, 21: Variations de la résistivité de TaC_x avec la composition.

($x = C/Ta$) et de la température ($T^{\circ}C$) pour $0,82 < x < 1$ et $1000 \leq T \leq 1500^{\circ}C$.

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha' T) + r (1 - x) \quad \text{III,14}$$

avec

$$\begin{aligned} \rho_0 &= 17 \mu\Omega\text{cm} \\ \alpha' &= 1,9 \cdot 10^{-3} \\ r &= 250 \mu\Omega\text{cm} \end{aligned}$$

Pour les températures comprises entre $22^{\circ}C$ et $1000^{\circ}C$ et les compositions telles que $0,9 < x < 1$, la relation (III,14) pourra encore être utilisée pour calculer une valeur approchée de la résistivité à condition de donner alors aux constantes ρ_0 et α' les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \rho_0 &= 13,7 \mu\Omega\text{cm} \\ \alpha' &= 3,6 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

III-315 - Propriétés électriques des carbures de tantale

Nous avons vu (cf III,18) que les données de la littérature sur les propriétés électriques des carbures de tantale sont incomplètes et peu sûres. La grande dispersion des résultats publiés traduit bien les difficultés rencontrées pour préparer un échantillon de carbure convenable pour de telles mesures (compact, homogène, de géométrie et de composition bien déterminées). Notre technique expérimentale nous a permis d'obtenir assez simplement une précision acceptable pour l'étude du domaine d'homogénéité du carbure TaC, mais a donné des résultats assez imprécis pour le carbure Ta₂C.

III-3151 - Carbure TaC

La plupart des auteurs (6,7,9,41,42) s'accordent qualitativement sur les points suivants :

- la résistivité du carbure TaC diminue quand la teneur en carbone augmente,
- le coefficient de température de la résistivité augmente avec la teneur en carbone.

Nos résultats confirment les observations antérieures et permettent de préciser que l'augmentation de résistivité due aux lacunes du sous-réseau de carbone est pratiquement :

- proportionnelle au nombre de lacunes
- indépendante de la température

III-3152 - Carbure Ta₂C

Deux thèses contradictoires ont été développées sur les propriétés électriques de ce carbure.

SAMSONOV (41) affirme que la résistivité du carbure Ta₂C varie comme celle de TaC avec le nombre de lacunes du sous-réseau de carbone.

DUBROVSKAYA (42) prétend au contraire que :

- la résistivité électrique du carbure Ta_2C augmente avec la teneur en carbone
- le coefficient de température de la résistivité diminue quand la teneur en carbone augmente

Nous avons montré que DUBROVSKAYA (42) attribuait à tort au carbure Ta_2C les propriétés électriques du mélange eutectoïdal $Ta+TaC$ (cf III,3131, remarque 2 et III,3132). Nous opterons donc en faveur de la thèse de SAMSONOV (41) bien que nos expériences ne soient pas très concluantes à ce sujet. Nous avons vu en effet que sur nos courbes expérimentales aucun point singulier n'indique les limites du domaine d'homogénéité du carbure Ta_2C (cf III, 311). On ne peut guère obtenir des résultats plus fins sur ce carbure par notre méthode expérimentale car c'est le manque d'homogénéité de notre échantillon qui estompe les points anguleux de nos courbes expérimentales (fig. III,22). Or le chauffage par effet Joule tend à amplifier les hétérogénéités initiales (inévitables) puisque la réaction de carburation de Ta en Ta_2C est activée et produit une augmentation de résistance électrique et par suite de température des points qui se carburent le plus vite*

Quant aux chauffages sous vide, à très haute température, ils font perdre sur la précision du bilan de matière (perte de carbone par évaporation et par réaction des gaz résiduels) ce que l'on gagne en homogénéisation (fig. III,22).

III-32 - RADIANCE

Nous avons représenté sur la fig. III,23 les variations en fonction du degré de carburation de la puissance électrique (W/cm^2) dissipée pour maintenir le ruban à une température de brillance constante : $T_B = 1750^\circ C$.

Au cours de ces mesures la température vraie diminue progressivement de $1930^\circ C$ à $1890^\circ C$ environ quand la surface du tantale se recouvre de Ta_2C , puis de 1890 à $1810^\circ C$ environ quand la surface de Ta_2C se recouvre de TaC . On voit que, malgré cette diminution importante de la température effective de la surface, la puissance rayonnée augmente fortement.

Il nous est impossible de comparer quantitativement la radiance du métal et celle des carbures pour les deux raisons suivantes :

* Au contraire dans le cas de la carburation de Ta_2C en TaC , le chauffage par effet Joule tend à atténuer les hétérogénéités de l'échantillon puisque cette réaction est aussi activée, mais produit une diminution de résistance électrique.

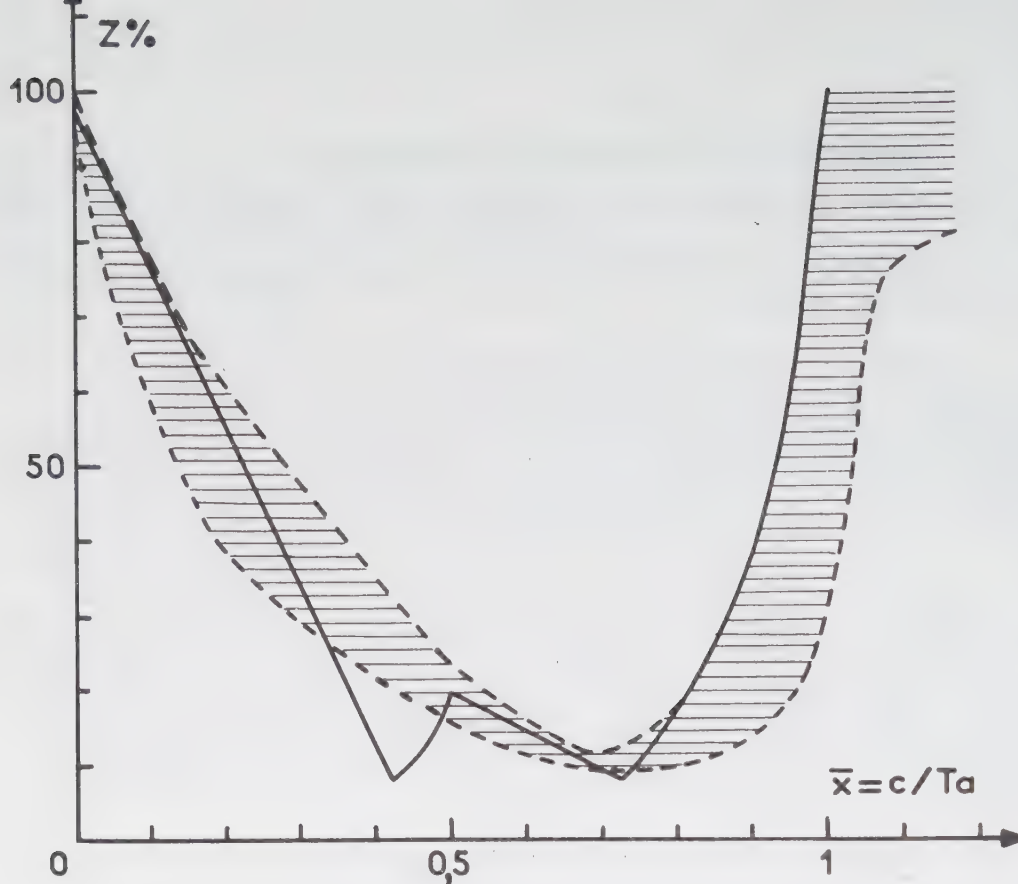


Fig. III,22: Variations de la conductance relative a 22°C.

Courbe pleine = courbe théorique

Zône hachurée = forme du nuage des points expérimentaux obtenus avec 6 échantillons carburés à des températures comprises entre 1600 et 1900°C ($P_{C_{5}H_{12}} = 10^{-3}$ torr)

Remarque : seuls les points expérimentaux de Dubrovskaya (42) sont nettement extérieurs au nuage de nos points expérimentaux. Cet auteur trouve systématiquement des valeurs deux à trois fois plus faibles que les nôtres (ou celles de Santoro (7)) pour la résistivité de TaC_x

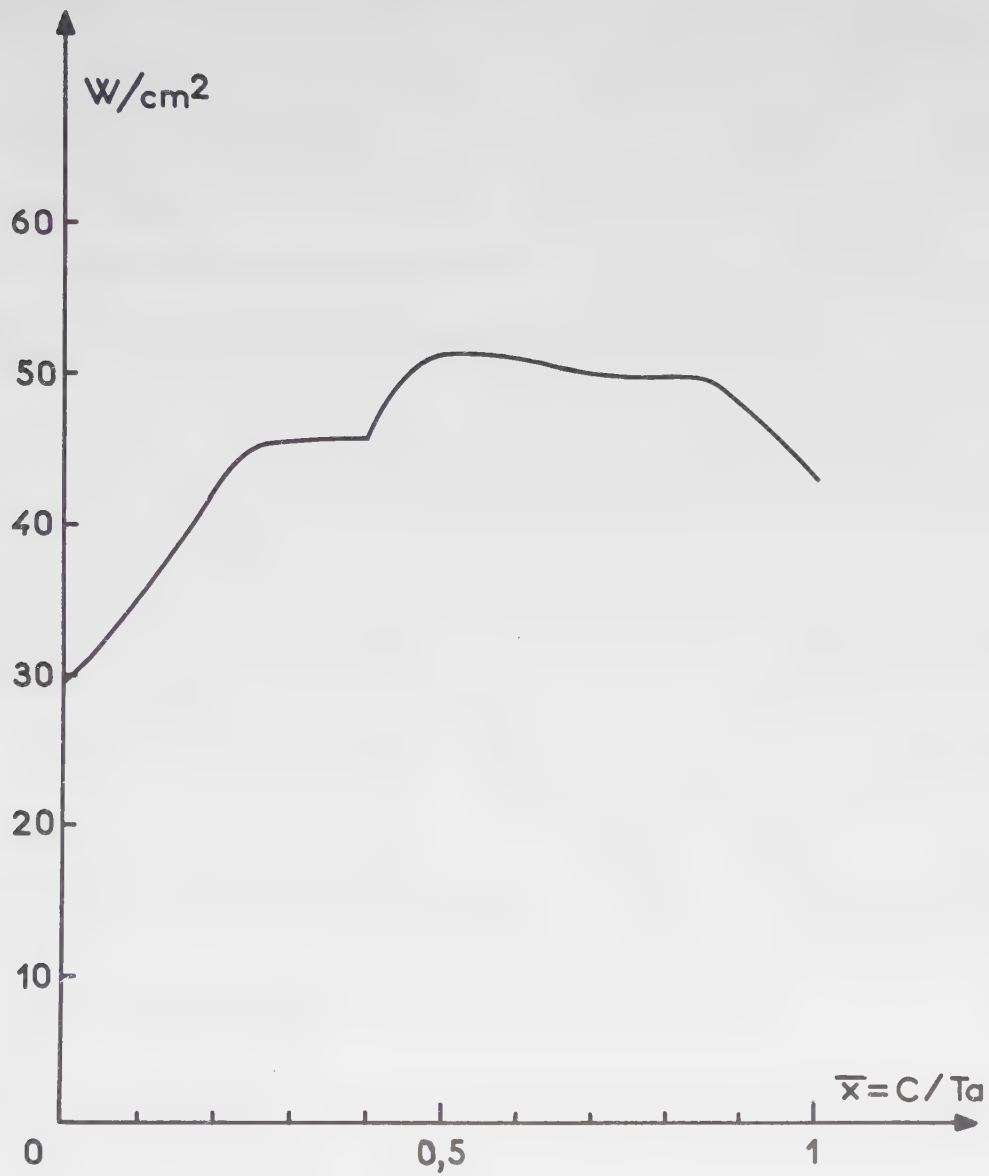


Fig. III, 23: Variations avec le degré de carburation de la puissance (W/cm^2) pour maintenir le ruban à $T_B = 1750^\circ C$.

- le pouvoir émissif monochromatique des carbures est mal connu (cf. III,14)
- la surface du ruban carburé présente visiblement une rugosité bien supérieure à celle du métal de départ (l'émittance (25) d'une telle surface est donc nettement supérieure au pouvoir émissif que présenterait une surface spéculaire).

On peut néanmoins tirer de la figure III,22 les indications qualitatives suivantes :

- les carbures Ta_2C et TaC ont tous deux des pouvoirs émissifs totaux supérieurs à celui du métal
- le carbure qui se forme ne recouvre que très progressivement la surface du ruban (cf III,331)
- le pouvoir émissif du carbure TaC_x varie notablement avec sa composition (d'ailleurs sa couleur, à froid, évolue et tend vers un doré intense quand x tend vers 1).

III-33 - OBSERVATION MICROGRAPHIQUE

III-331 - Germination et croissance du carbure

L'observation micrographique du stade initial de la carburation du tantale sous très faible pression de pentane ($\sim 10^{-5}$ torr) montre que dans ces conditions il ne se forme pas une couche uniforme de carbure. Les germes isolés de carbure qui se développent croissent aussi vite en épaisseur qu'en largeur si bien qu'ils ne recouvrent que très progressivement la surface du ruban (comme l'indiquait également la variation de la radiance, cf III,32).

Les micrographies III,1 à III,4 montrent les germes obtenus après 24 heures de carburation isotherme sous 10^{-5} torr de pentane à 800, 1000, 1100 et 1300°C respectivement*. Elles mettent clairement en évidence l'influence de plusieurs facteurs.

III-3311 - Influence de la température et de la pression

On constate que lorsque la température augmente, la densité de germes diminue tandis que leur taille augmente. A une température donnée, la densité de germes augmente avec la pression (si on utilise une pression de pentane 100 fois plus forte que précédemment, on obtient rapidement une surface entièrement recouverte de carbure). Ces faits sont en accord avec les observations générales (82) et sont la preuve d'une germination non localisée sur défauts (82,83).

* Dans ces conditions de température il ne se forme que le carbure TaC . Nous avons pu constater par ailleurs que les germes de carbure Ta_2C (obtenus à plus haute température et pour des temps de carburation plus courts) présentent le même aspect que ceux de TaC .

III-3312 - Influence de la nature des plans cristallographiques superficiels

Il existe manifestement une relation étroite entre l'orientation des faces des grains du métal et la densité et la forme des germes :

- certains grains sont absolument dépourvus de tout germe
- tous les autres grains présentent des germes de forme, de taille et de densité très voisines
- tous les germes d'un même grain présentent une forme et une orientation communes

On remarquera la prédominance des germes en forme de Y.

III-3313 - Influence des joints de grains

La germination préférentielle du carbure aux joints de grains apparait nettement sur les photos III,1 à III,5. Les coupes pratiquées dans des rubans partiellement carburés (photos III,6 à III,8) montrent que le carbure pénètre profondément le long des joints de grains et que les joints carburés traversent rapidement toute l'épaisseur du ruban.

On notera cependant que tous les joints ne présentent pas la même activité : les joints de forte désorientation sont plus actifs que ceux de faible désorientation.

III-332 - Interprétation

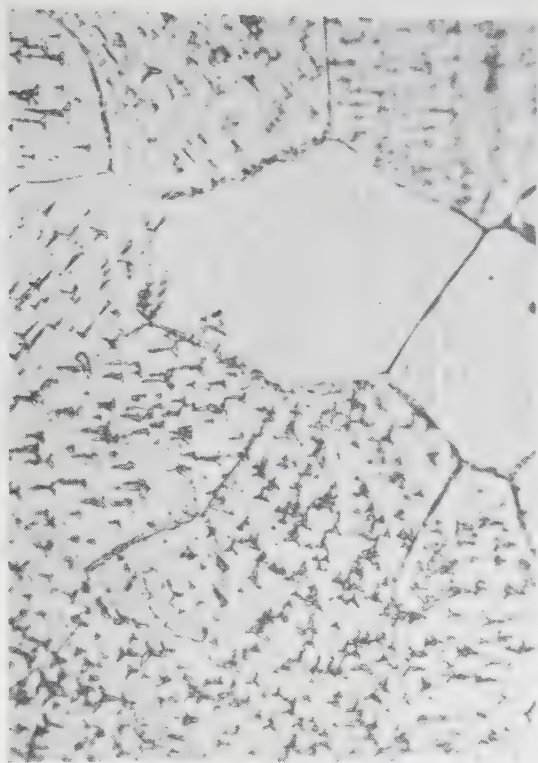
Nous avons cherché à expliquer la prédominance des germes en forme de Y.

On sait que le chauffage sous vide, à haute température, d'un métal tend à produire une surface constituée de plans de forte densité (82,84). Ce fait est d'ailleurs confirmé, pour le tantale traité au-dessus de 1700°C, par les observations de DRESCHLER et LIEPACK (85) : seuls les plans {110} et {100} forment le profil d'équilibre ; le plan le plus dense, {110}, est cependant majoritaire.

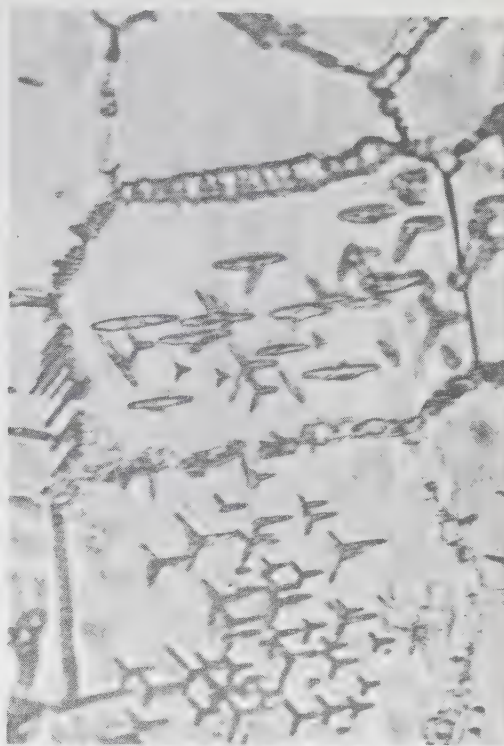
Or, SANTORO et PROBST (17) ont fait justement remarquer que la configuration pseudo-hexagonale des plans {110} de Ta est très voisine de la configuration hexagonale des plans {0001} de Ta₂C ou {111} de TaC si bien que la croissance épitaxiale de germes de carbure présentant l'orientation {0001} Ta₂C//{110} Ta ou {111} TaC//{110} Ta est très plausible (écart réticulaire < 6 %). BARDOLLE (dans 82) souligne le rôle privilégié joué dans la croissance épitaxiale par les rangées atomiques de grande densité. Effectivement la comparaison de la géométrie des germes observés avec la disposition des directions denses du plan {110} de Ta (fig. III,25) fait apparaître dès l'abord une analogie frappante. Les valeurs d'angles mesurées sur les micrographies (Photo III,9 et figure III,24) $\alpha=109\pm 1^\circ$, $\beta=125\pm 1^\circ$ sont en très bon accord avec les valeurs théoriques $\alpha^\circ=109^\circ 30'$, $\beta^\circ=125^\circ 15'$.

- PLANCHE III.1 -

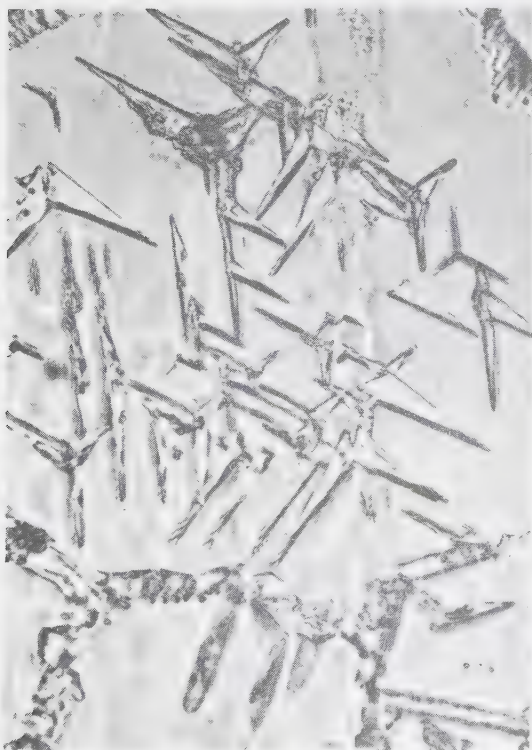
Germination du carbure à la surface du tantale
carburé sous 10^{-5} torr de pentane (x 650)



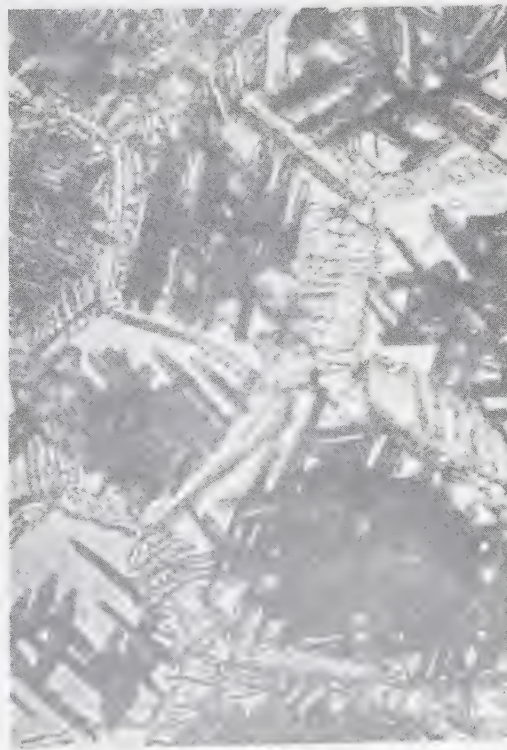
III.1 - Après 24 h à 800°C



III.2 - Après 24 h à 1000°C

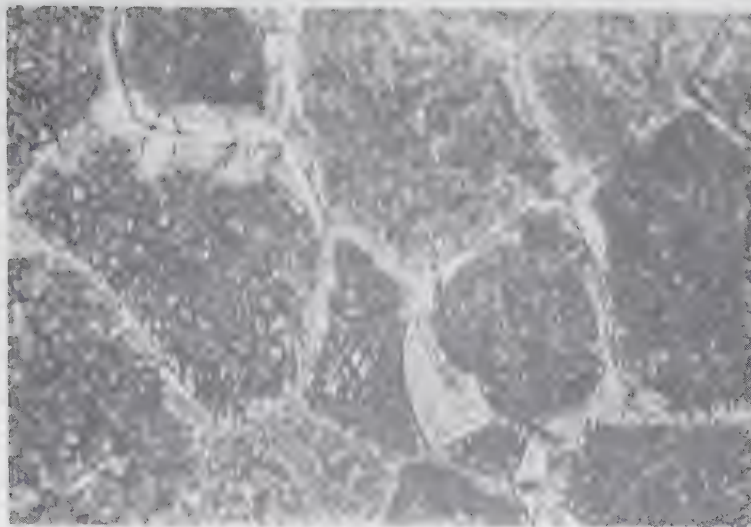


III.3 - Après 24 h à 1100°C



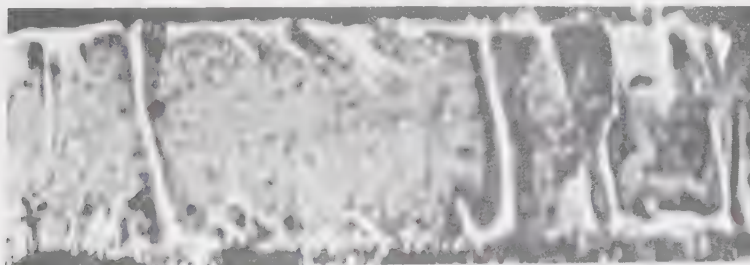
III.4 - Après 24 h à 1300°C

Carburation préférentielle des joints de grains



III.5 - (x 650)

Aspect de surface d'un ruban carburé à 1200°C
sous 10^{-4} torr de pentane jusqu'à $\bar{x} = 0,31$
(Ta + TaC)



III.6 - (x 1300)

Même échantillon vu en coupe



III.7 - (x 1300)

Même échantillon vu en coupe



III.8 - (x 650)

Coupe d'un ruban carburé à 1700°C sous 10^{-4}
torr jusqu'à $\bar{x} = 0,35$ (Ta + Ta₂C)

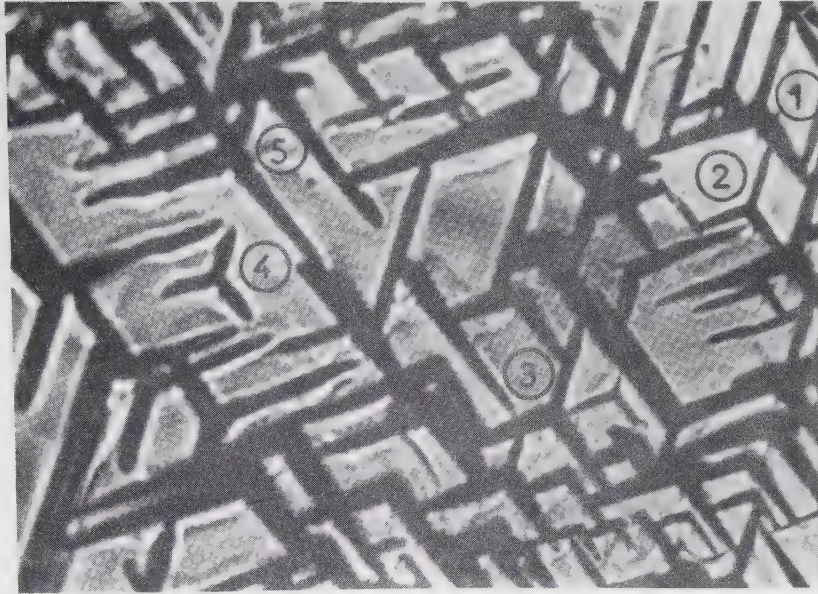


Photo III.9

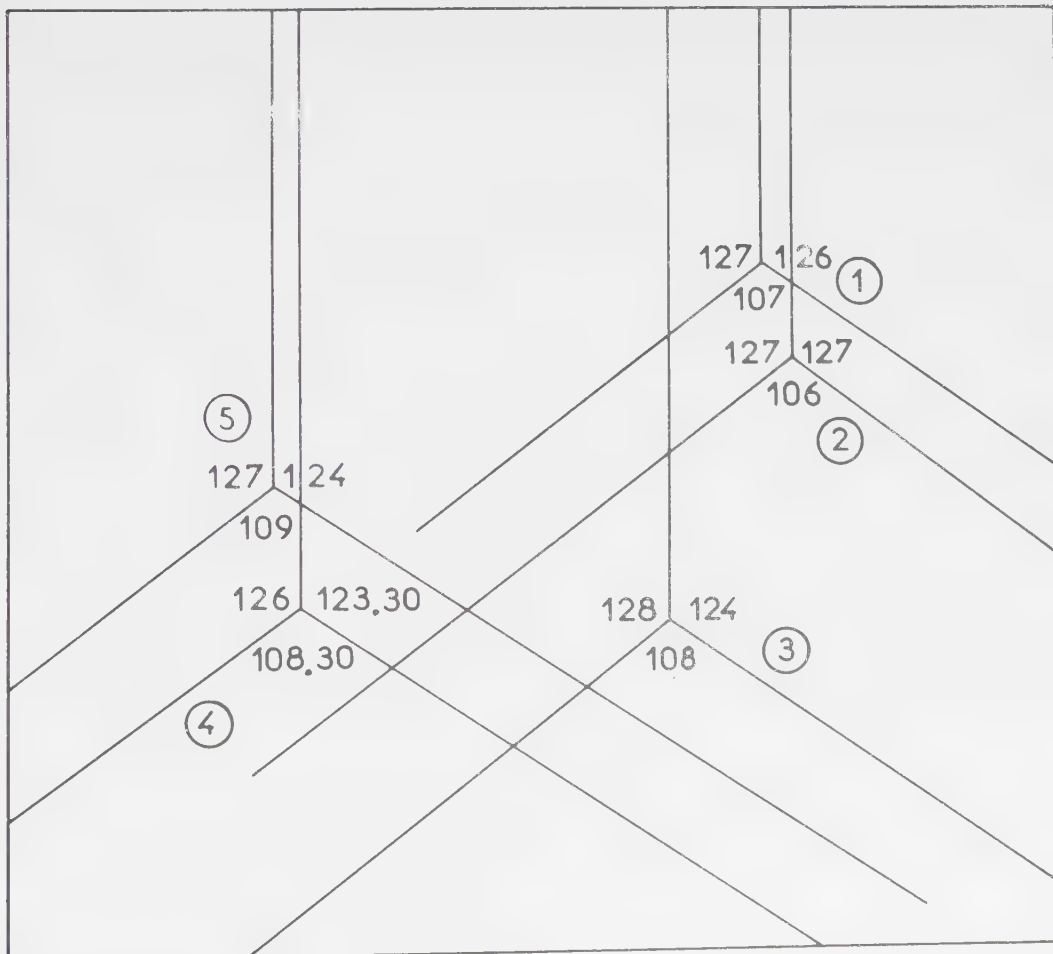


Fig. III.24 - Détail de la géométrie des germes de carbure observés

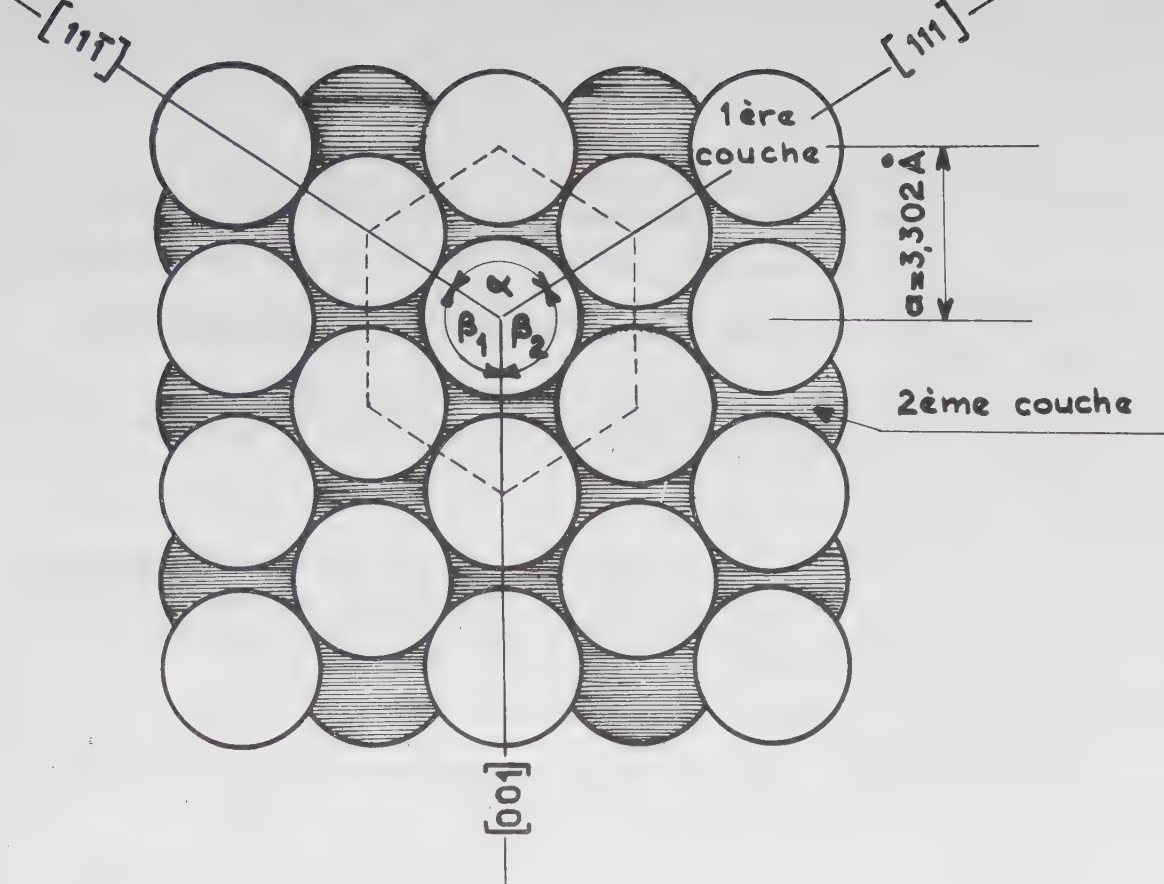


Fig. III, 25(a): Plan (110) du Tantale .

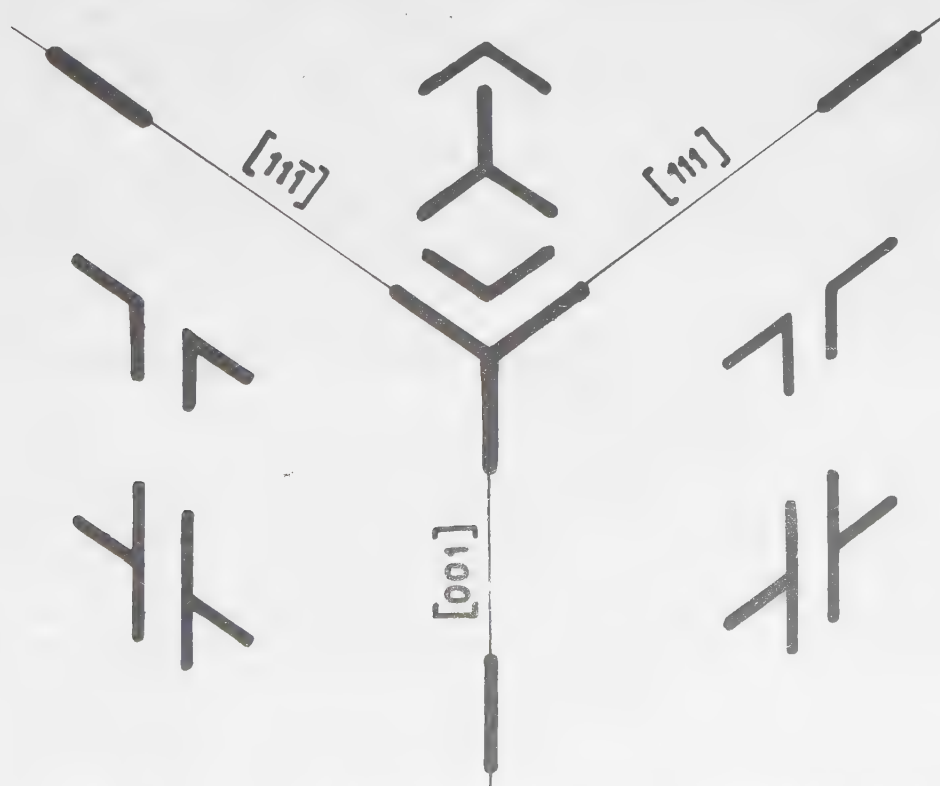


Fig. III, 25(b): Geométries de germes parallèles aux rangées denses du plan (110).

Nos observations nous poussent donc à conclure que :

- il y a germination préférentielle du carbure sur les plans {110} du tantale
- les rares grains sans germes présentent vraisemblablement une face {100}
- l'anisotropie de croissance des germes épitaxiaux se caractérise par un développement très accéléré suivant les directions de forte densité atomique ($\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$).

Remarques

Le fait que le nombre et l'orientation des germes varient avec la nature des faces cristallines a déjà été observée maintes fois sur d'autres couples métal-métalloïde. Cependant les travaux traitant de la germination des carbures sont rares :

- sur les images électroniques obtenues par ZAMINER et al. (86), à l'aide d'un "Métioscope" Balzers, les germes de carbure de tungstène sont unidirectionnels, mais sur les micrographies de OLLIS et BOUDART (87) on retrouve, en plus de germes unidirectionnels, des germes en forme de Y ;

- les germes de carbure formés par précipitation, lors du refroidissement d'une solution solide Mo-C (88) se développent préférentiellement aux joints de grains et à la surface des grains présentant une face voisine de {110}. Les germes ont alors la forme d'aiguilles parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$.

- J.P. TOUBOUL et al. (89,93) ont observé une striation de la surface du molybdène et du zirconium provoquée par le carbone. De même, OLLIS et BOUDART (87) ont observé une striation du tungstène par le carbone. Dans notre cas, la dissolution du carbone n'a pas produit de striation visible de la surface du tantale.

- Dans le cas de la carburation d'un métal, à l'inverse de celui de l'oxydation, des électrons sont transférés du métalloïde au métal (79) : ceci expliquerait qu'il y ait germination préférentielle du carbure sur les plans les plus denses et de l'oxyde sur les plans les moins denses (82,90).

III-333 - Observation "in-situ" de la décomposition eutectoïdale de Ta_2C

L'utilisation du réacteur (C), placé sous microscope optique, nous a permis de suivre d'une façon continue l'évolution de la surface d'un échantillon soumis, après carburation partielle à 1900°C, aux traitements thermiques décrits précédemment au paragraphe III,3131.

Les variations de résistance électrique observées lors des chauffages sous vide (cf fig. III,17) s'accompagnent d'importants changements superficiels.

La photo III,10 montre l'aspect caractéristique de la surface entièrement recouverte de carbure Ta_2C observée lors des trajets BC ou AF (fig. III,17).

Les photos III,11 et III,12 montrent l'aspect "perlitique" observé lors du trajet DH.

On passe progressivement du premier aspect au second en décrivant CD ou AD et on revient progressivement à l'aspect initial en décrivant DA, mais les nouveaux grains qui se forment alors, sont, comme on doit s'y attendre, beaucoup plus petits que les grains initiaux.

Remarque

L'éventualité d'une striation superficielle du carbure Ta_2C similaire à celles observées généralement sur les métaux eux-mêmes, a été envisagée. La réversibilité des phénomènes observés permet d'écarter toute interprétation des changements superficiels de topographie faisant appel soit à la striation par évaporation (91), soit à l'effet du champ électrique (passage d'un courant continu dans l'échantillon) (91,92), associé à la chimisorption sélective des gaz résiduels (oxygène, vapeur d'eau, hydrocarbure notamment). D'autre part, les conditions de température, pression et durée des manipulations nous paraissent peu propices pour l'observation d'une éventuelle striation réversible due à la chimisorption de carbone (ou d'oxygène) (82,89).

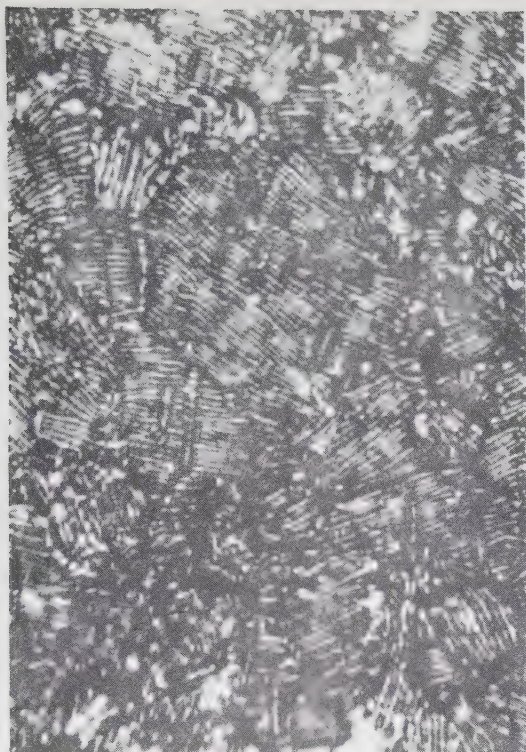
III-34 - ANALYSE AUX RAYONS X DES PHASES FORMEES

Pour montrer l'influence de la température de carburation sur la nature du carbure formé, nous avons successivement carburé quatre rubans, en régime réactionnel (70), jusqu'à atteindre une composition moyenne voisine de $TaC_{0,3}$. Pendant les carburations nous avons maintenu la température de brillance du ruban respectivement égale à 1570, 1520, 1320 et 1190°C (ce qui correspond approximativement aux températures vraies respectives : 1685, 1630, 1405 et 1260°C). Vu les dimensions du ruban, la coupure franche du courant de chauffage réalise une trempe efficace. Donc, si le carbure Ta_2C était stable à toute température, tous ces rubans n'auraient dû contenir que les deux phases Ta et Ta_2C (dans les proportions respectives 33 % et 67 %). Or les clichés de Debye-Scheerer obtenus à partir de ces quatre échantillons montrent que :

- les deux rubans carburés à $T_B = 1570$ et $T_B = 1520^\circ C$ ne contenaient effectivement que les phases Ta+ Ta_2C (cliché III,13) ;

- le ruban carburé à $T_B = 1190^\circ C$ ne contenait lui que les phases Ta+TaC (cliché III,14). Sa surface présentait d'ailleurs la coloration dorée caractéristique du carbure TaC.

- Quant au ruban carburé à $T_B = 1320^\circ C$, il devint rapidement hétérogène. Une partie garda l'aspect brillant initial, l'autre devint terne et prit la coloration dorée : les rayons X montrent que ces zones sont recouvertes respectivement de Ta_2C et de TaC.



III.11 - (x 260)



III.12 - (x 420)

Aspect perlitique de la surface obtenu après chauffage sous vide vers 1350°C (lamelles alternées de Ta et de TaC)



III.10 - (x 260)

Après chauffage sous vide à T_B 1800°C et trempe



Cliché III.13 - Ta + Ta₂C

Raie Cu. K α - Chambre R = $\frac{240}{2\pi}$ mm



Cliché III.14 - Ta + TaC

Raie Cu. K α - Chambre R = $\frac{240}{2\pi}$ mm

Puisque toutes les précautions ont été prises pour s'assurer que les carburations avaient bien lieu en régime réactionnel et non en régime diffusionnel, ces résultats auraient suffi pour nous permettre de conclure à l'existence de la décomposition eutectoïdale du carbure Ta_2C au voisinage de $T_B = 1320^\circ C$ soit à une température vraie de $1400^\circ C$ environ.

Remarque

Sur les clichés de rayons X que nous avons obtenus, il n'apparaît jamais de raie indiquant la présence du mystérieux carbure " ζ ", découvert par LESSER et BRAUER (56).

III-35 - DISCUSSION

Pour alléger la discussion finale, de nombreux éléments de discussion ont déjà été apportés, sous forme de remarques, tout au long de la description des résultats de l'étude des transformations du ruban. Nous ne reviendrons donc ici que sur la décomposition eutectoïdale du carbure Ta_2C .

Le deuxième point important révélé par cette étude, à savoir le mode de germination du carbure à la surface du tantale, sera discuté plus loin, à la lumière des résultats obtenus en oxydation (cf IV,332).

Nous avons fait quatre types d'observations qui concourent à démontrer l'existence d'une décomposition eutectoïdale du carbure Ta_2C vers $1400^\circ C$: variation avec la température du rendement de décomposition par choc du pentane sur une surface de Ta_2C , variations de résistance électrique, observations micrographiques, analyse aux rayons X.

L'existence d'une telle réaction eutectoïdale a été envisagée pour la première fois par RHINES (94) pour tenter d'expliquer la structure lamellaire curviligne des précipités présents dans une âme de Ta_2C sur les micrographies d'ELLINGER (2) : on sait en effet qu'en général une réaction eutectoïdale donne naissance à une structure caractéristique, interprétée théoriquement par REED-HILL (95), nettement différente de celle engendrée par les variations de solubilité du métal dans une phase (lamelles non curvilignes).

Plus récemment SANTORO et PROBST (17) ont testé l'hypothèse d'une réaction eutectoïdale, en refroidissant en 75 minutes un filament de Ta_2C depuis $1800^\circ C$ (température de production) jusqu'à $800^\circ C$ environ : la structure lamellaire obtenue est très régulière et l'identification aux rayons X donne uniquement les phases Ta et Ta_2C . Ces résultats infirmeraient donc cette hypothèse, mais s'opposent aux nôtres. L'expérience de ces auteurs appelle cependant plusieurs réserves :

- la précipitation "banale" de lamelles de Ta pendant un refroidissement lent jusqu'à la température eutectoïdale T_E ne peut être évitée et répond probablement à des relations d'épitaxie telles que $\{110\} Ta // (0001) Ta_2C$ (écart réticulaire de 2,7 %). Il se pourrait que les contraintes épi-

taxiques conduisent au sein des lamelles à des tensions capables de gêner ensuite la décomposition eutectoïdale de Ta_2C aux plus basses températures,

- la durée totale de l'essai nous semble trop courte (les auteurs ne précisent pas le temps de maintien à $T < T_E$). Rappelons que dans nos expériences il a fallu plus d'une heure à $1300^\circ C$ pour obtenir une transformation avancée de Ta_2C ,

- un test concluant nous paraît devoir comporter un recuit à températures croissantes d'un échantillon de Ta_2C (formé à haute température et retenu par trempe en état métastable) afin de permettre aux deux réactions (eutectoïdale et précipitation "banale") d'avoir lieu simultanément.

D'autre part, soulignons que l'existence de la réaction eutectoïdale a dû être confirmée aussi par des chercheurs russes puisque I.I. KORNILOV (14) relate : "A une température inférieure à $1600^\circ C$, le carbone est peu soluble dans le tantale, et, en équilibre, on trouve du tantale à peu près pur et du carbure TaC ".

Les données thermodynamiques (cf III,17) concernant le système Ta-C ne sont pas assez sûres pour permettre de déterminer par le calcul la température T_E à laquelle a lieu la réaction eutectoïdale, mais l'existence de cette réaction est compatible avec les valeurs tabulées (30) des enthalpies libres de formation des deux carbures, comme le montre le calcul suivant.

A la température T_E trois phases sont en équilibre :

- la solution solide saturée de C dans Ta (Ta pratiquement pur)
- le carbure Ta_2C , que nous supposons stoechiométrique à T_E
- le carbure TaC_{x_E} dont la composition x_E , estimée par extrapolation de la courbe $x = f(T)$ connue seulement pour $T \geq 2000^\circ C$ (1 à 4) est vraisemblablement $0,72 < x_E < 0,8$.

La réaction (E) ci-dessous doit avoir un ΔG nul à $T = T_E$, positif si $T > T_E$ et négatif si $T < T_E$.



On a d'après (30) :

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ (TaC) &= - 34,6 + 6,55 \cdot 10^{-4} T && \text{kcal/mole} \\ \Delta G_T^\circ (Ta_2C) &= - 47,2 + 1,31 \cdot 10^{-3} T && \text{kcal/mole} \end{aligned}$$

d'où pour (E)

$$\Delta G_T^\circ = - 34,6 + 6,55 \cdot 10^{-4} T + x_E (47,2 - 13,1 \cdot 10^{-3} T)$$

D'après nos mesures $T_E \neq 1700 K$; on obtient donc :

$$\Delta G_{1700}^\circ = 0 \quad \text{pour} \quad x_E = 0,745$$

ce qui est une valeur tout à fait plausible.

Par analogie avec le mécanisme suggéré par REED-HILL (95) pour la croissance de la perlite, la vitesse de la transformation eutectoïdale serait directement proportionnelle au flux de carbone dans Ta_2C (pour $T < T_E$) ou dans TaC (pour $T > T_E$). La lenteur de ces transformations trouverait donc une explication logique dans la faible diffusivité du carbone dans ces phases, pour lesquelles la chaleur de diffusion du carbone est respectivement de 89 & 85 kcal/mole selon (48). Il se peut que la diffusion des atomes de tantale dans les carbures, qui est 10^2 à 10^6 fois plus lente que celle du carbone (48,96), ait aussi un rôle limitateur dans ces transformations.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.K. STORMS - The Refractory Carbides, Acad. Press (1967)
- 2 F.H. ELLINGER - Trans ASM 31, 89 (1943)
- 3 A.L. BOWMAN - J. Phys. Chem. 65, 1596 (1961)
- 4 R.V. SARA et C.E. LOWELL - WADD TDR 60 143, part. V (1964)
- 5 C. AGTE et K. MOERS - Z. Für Anorg und Allg Chem 198, 233 (1931)
- 6 M. ANDREWS - J. Am. Chem. Soc. 54, 1845 (1932)
- 7 G. SANTORO - Trans. AIME 227, 1361 (1963)
- 8 B.H. ECKSTEIN, R. FORMAN - J. Appl. Phys. 33, 82 (1962)
- 9 J.R. COOPER et HANSLER - J. of Chem. Phys. 39, 248 (1963)
- 10 G.W. ORTON - Univ. Microfilm LC card n° Mic 612839 Dissert Abstr 22,
527 Ph. D. Thesis, Ohio State Univ. Columbus, Ohio
- 11 GLEISER et CHIPMAN - Trans. AIME 224, 1278 (1962)
- 12 RUDY - Communication privée (1966) citée par (1)
- 13 J. WACH - Thèse d'état sous presse, à paraître
- 14 I.I. KORNILOV - (trad. du SGDN T/R 2021/267) Metallovedenie I termit-
cheskaya Obrabotka Metallov, URSS n° 12 (1966) p. 5-14
- 15 R.E. VILLAGRANA, G. THOMAS - Phys. Stat Sol. 9, 499 (1965)
- 16 R. RESNICK et SEIGLE - Trans AIME 236, 1732 (1966)
- 17 G. SANTORO, H.B. PROBST - Advances in X Ray Anal 7, 126 (1965)
- 18 L. MALTER, D.B. LANGMUIR - Phys. Rev. 55, p. 743 (1939)
- 19 V.A. PETROV, V.Ya. CHEKHOVSKOY, A.E. SHEINDLIN - Thermodyn Properties
1968, 270
- 20 RIETHOF, ACCIONE, BRANYAN - Temperature, its Measurement and Control
in Science and Industry, vol. III, N.Y.
1962, pt 2, p. 515

- 21 SHAFFER - Journ. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) 177
- 22 MORGAN - J. Appl. Phys. 22 (1951) 108
- 23 SAMSONOV - "Tugoplavkie Soedinenia", Moskva, Metallurgizdat, 1963
Refractory Compounds
- 24 DEADMORE - J. Amer. Ceram. Soc. 47 (1964) 649
- 25 COFFMAN, KIBLER, RIETHOF, WATTS - WADD Technical Report 60 646 part I
(1961)
- 26 A.N. KORNILOV, I.D. ZAIKIN, S.M. SKURATOV, L.B. DUBROVSKAIA, G.P.
SHVEIKIN - Zhurnal Fiz. Khimii, v. 41, p. 346-50, 1967 (LA.TR 67,41)
- 27 W.L. WORRELL et J. CHIPMAN - Trans AIME 230 (1964) 1682
- 28 W.L. WORRELL et J. CHIPMAN - J. Phys. Chem. 68 (1964) 860-66
- 29 E. FROMM - J. of the Less Com. Met. 14 (1968) 113
- 30 H.L. SCHICK - A.V.C.O. corp. Wilmington Massachusetts, Fifth Quar-
terly Progress Report RAD SR 63-183, sept. 1963
- 31 M. HOCH - Proc. Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna
Sept 1967, (1968) p. 497 à 510
- 32 M. HOCH - J. Phys. Chem. 59, 2 (1955) 97
- 33 Ta and Ta alloys DMIC Report (1960) 133 p. 25, Battelle Memorial Institute
- 34 K. BECKER, H. EWEST - Z. tech. Phys. (1930) p. 148 et 216
- 35 K. BECKER - Z. tech. Phys. (1933) p. 185
- 36 SAMSONOV - Electrical Resistivity of Refractory Compounds at high Tem-
perature, A. Press (1965)
- 37 W.G. BURGER, J.C. BAZART - Z. für Anorg und Allg Chem 216, 3 (1934)
- 38 A.G. QUARRELL - Nb, Ta, Mo, W (Elsevier) (1960)
- 39 LEBEAU - "Les hautes Températures et leur utilisation en chimie" (1950)
- 40 G.V. SAMSONOV, I.B. PADERNO - Rev. Hautes Temp. et Refr. t. 3 (1966)
p. 179
- 41 G.V. SAMSONOV et RUKINA - Dopovidi Akad Nank Urk RSR (1957) 3, 247
- 42 L.B. DUBROVSKAYA, C.S. SHVEYKIN, P.V. GEL'D - Fiz Metall 17 (1) 73
(1964)
- 43 H. HORSTER, E. KAUER - Zeit für Elektrochemie 66, 667 (1962)
- 44 E.K. STORMS - A Critical Review of Refractories, Part I (1962)
- 45 C.Y. ANG - Acta Met 1, 123 (1953)
- 46 R.W. POWERS, M.V. DOYLE - J. Applied Phys (1959) 30, 514
- 47 Y. ADDA, J. PHILIBERT - "La Diffusion dans les solides" (1966)
- 48 R. RESNICK, R. STEINITZ, L. SEIGLE - Trans AIME 233, 1915 (1965)

- 49 W.F. BRIZES - J. of Nucl. Mat. 26 (1968) 227, 231
- 50 R.L. EAGER, D.B. LANGMUIR - Phys. Rev. (1953) 89, 911
- 51 P.L. GRUZIN - Vopr Fiz Metal Metallov (1955) 570
- 52 R.E. PAWELL, T.S. LUNDY - J. Phys. Chem. Solids (1965) 26, 937
- 53 SAMSONOV - Henry Brucher traduction No 3902
- 54 A.I. NAKONECHNIKOV et al. - Fiz Metal. Metalloved. 22, n° 2 (1966)
234-238
- 55 U. ROY - Acta Met 16, 243 (1968)
- 56 R. LESSER, G. BRAUER - Z. Metallkunde, 49, 622 (1958)
- 57 W.G. BURGERS, J.C. BAZART - Z. für Anorg. und Allgem Chem. 216, 3
(1934)
- 58 P. SON, S. IHARA - Nippon Kinzoku Gakkaishi 30, 1137-1140 (1966)
- 59 T.S. KE - Phys. Rev. 74 (1948) 9
- 60 E. FROMM et U. ROY - J. Less Common Met 8 (1965) 73
- 61 OGDEN et al. - Trans AIME 227, (1963) 1458
- 62 E. RUDY, D.P. HARMON - AFML-TR-65, 2, Part I, vol. V, Air Force Mate-
rials Lab Research and Technology Division,
Air Force Systems Command., Wright Patterson
AFB, Ohio
- 63 SMIRNOVA, ORMONT - Dokl Akad Nauk SSSR 96, 557 (1954) (Henry Brucher
transl n° 3376)
- 64 C.F. ZALABAK - NASA Tech note TN.D. 761 (1961)
- 65 W.D. KLOPP, D.J. MAYKUTH, H.R. OGDEN, R.I. JAFFEE - Trans AIME 218
(1960) 971
- 66 E. GEBHARDT, E. FROMM, D. JAKOB - Z. Metallkde 55 (1964) 432
- 67 E. FROMM, H. JEHN - Vacuum 19, 4 (1969) 191
- 68 D.A. VAUGHAN, O.M. STEWART, C.M. SCHWARTZ - Trans AIME 221 (1961) 937
- 69 W.F. BRIZES, J.M. TOBIN - J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 115
- 70 J. WACH, P. LE GOFF - Rev. Hautes Temper. et Réfract. t. 3 (1966) 165
- 71 J. AMATO, A. NEGRO - J. Less Com. Met. 16 (1968) 468
- 72 G.W. CUNNINGHAM, J.J. WARD, C.A. ALEXANDER - U.S. At. En. Comm. Rep.
oct 1962, B.M.I. 1 601
- 73 R.A. PARIS et E. CLAR - Chimie et Ind. Génie Chim. 102, 1 (1969) 57
- 74 A. TARDIF, G. PIQUARD, J. WACH - Rev. Hautes Temp. et Réfract. (1971), t. 8, 143
- 75 J. WACH et P. LE GOFF - Rev. Hautes Temp. et Réfract. 3 (1966) 179
J. WACH et P. LE GOFF - à paraître

- 76 P. LE GOFF - J. Chim. Phys. (1956) 350, (1957) 3
- 77 R. DUCROS, J. WACH et P. LE GOFF - Surf. Sci. 14 (1969) 181
- 78 P. LE GOFF et R. DUCROS - Surf. Sci. 21 (1970) 136, 153
- 79 J. WACH et al. - à paraître (thèse d'état sous presse)
- 80 M. DRESCHLER et H. LEIPACK - dans Colloques Internationales du CNRS
n° 152 (Nancy 1965)
- 81 R. BEN AIM et P. LE GOFF - à paraître
- 82 J. BENARD - L'oxydation des métaux, Gauthiers-Villars, Paris (1962)
- 83 J. BENARD - Introduction Colloque Internat. CNRS, Mémoires Scientif.
Rev. Metall., LXII (1965) 111
- 84 J. BENARD - Bull. Soc. Chim. France (1960) 203
- 85 M. DRESCHLER et H. LIEPACK - Coll. Internat. du CNRS n° 152 (1965)
Nancy
- 86 Ch. ZAMINER, R. GRABER, L. WEGMANN - J. Vacuum Sci. & Techn. 6 (1)
(1968) 269
- 87 D.F. OLLIS et M. BOUDART - Surf. Sci. 23 (2) (1970) 320
- 88 J.P. TOUBOUL et J.P. LANGERON - C.R. Acad. Sc. Paris t. 267 (1968)
1285
- 89 J.P. TOUBOUL, P. AILLOUD, L. MINEL et J.P. LANGERON - C.R. Acad. Sc.
Paris t. 269
(1969) 116
- 90 J. BARDOLLE et B. BLAISE - Mémoires Scient. Rev. Metall. LXII (1965)
- 91 A.J.W. MOORE - Acta Met. 6 (1958) 293
Metals Surfaces, Séminaire A.S.M. (1962) chap. V, 155
- 92 G.M. NEUMANN, W. HIRSCHWALD, I.N. STRANSKI - Z. Metallk. 57 (1966) 836
- 93 P. AILLOUD, J.P. TOUBOUL et J.P. LANGERON - C.R. Acad. Sc. Paris t.
270,C (1970) 184
- 94 F.N. RHINES - dans la discussion de (2)
- 95 E. REED-HILL - Physical Met. Principles, Van Nostrand 1967
- 96 J.M. TOBIN, L.M. ADELSBERG, L.H. CADOFF et W.F. BRIZES - p. 257
"Proc. Conf. Nonfissionable Ceramics" A. Boltax et J.H.
Handwerk Eds. Am. Nuclear Soc. Inc., Hinsdale, Illinois
(1966)

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE L'OXYDATION DU TANTALE PAR

LA VAPEUR D'EAU SOUS TRES BASSE PRESSION

ENTRE 1200 et 1800 K

RESUME

Nous avons mesuré les variations du rendement de décomposition par choc de la vapeur d'eau sur la solution solide Ta-O en fonction de la concentration en oxygène dissous, de la température et de la pression. Un modèle permet de rendre compte quantitativement du phénomène de passivation observé à partir des hypothèses fondamentales suivantes :

- l'oxygène chimisorbé est en équilibre avec l'oxygène dissous ;
- il existe à la surface du tantale deux types de sites d'adsorption qui participent différemment à la réaction de décomposition de la vapeur d'eau: les sites A permettent une chimisorption dissociative et non activée de la vapeur, les sites B ne permettent qu'une chimisorption non dissociative de la molécule de vapeur d'eau et conduisent à la formation d'un précurseur mobile dont l'efficacité décroît quand la température augmente.

Le rendement de décomposition par choc de la vapeur d'eau sur une surface d'oxyde Ta_2O_5 varie avec la température selon la formule :

$$b_{H_2O} = 0,45 \exp (-12 \text{ kcal/RT})$$

Il est nettement plus élevé que le rendement sur une surface de tantale passivée par l'oxygène.

Nous avons suivi la même méthode que précédemment pour étudier les transformations du ruban. Nous avons notamment observé que :

- la résistivité électrique de la solution solide Ta-O suit la loi de Mathiessen ;
- la surface de la solution solide Ta-O se strie en dégageant des faces (110) ;
- la densité des germes d'oxyde est liée à la nature des plans cristallographiques superficiels ;
- les germes d'oxyde sont équiaxes.

PLAN

INTRODUCTION

IV-1 - RESUME DE LA BIBLIOGRAPHIE

IV-2 - ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION PAR LA VAPEUR D'EAU

- IV-21 - Mode opératoire
- IV-22 - Rendement de décomposition sur Ta
- IV-23 - Rendement de décomposition sur Ta₂O₅

IV-3 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

- IV-31 - Exploitation de la résistance électrique
- IV-32 - Radiance
- IV-33 - Observation micrographique
- IV-34 - Analyse aux rayons X

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La piètre résistance à l'oxydation du tantale limite considérablement l'emploi de ce métal comme matériau réfractaire. Non seulement la consommation de métal par formation d'oxyde (non protecteur) est rapide dès 450°C, mais encore la simple dissolution d'oxygène dans le métal suffit à produire une dégradation catastrophique de ses propriétés mécaniques (fragilisation des joints de grains). Aussi existe-t-il une abondante littérature (cf. IV,1) sur l'oxydation du tantale aux températures moyennes (400 à 1200°C) et sous forte pression d'oxygène ou d'air. Mais malgré l'ampleur des travaux antérieurs plusieurs points restaient obscurs. En particulier, il n'existait pas d'étude approfondie de l'étape initiale de l'oxydation du tantale à très haute température et sous très faible pression. Nous avons jugé qu'une telle étude était nécessaire à la bonne compréhension des mécanismes mis en jeu par l'oxydation catalytique du pentane à la surface du tantale et de ses composés (Vème partie).

IV-1 - RESUME DE LA BIBLIOGRAPHIE

IV-11 - LE SYSTEME TANTALE-OXYGENE

IV-111 - La solution solide tantale-oxygène

Une quantité importante d'oxygène peut pénétrer en solution intersticielle dans le réseau cubique centré du tantale. Selon GEBHARDT et SEGHEZZI (3 à 6), par exemple, la solubilité varie de 1,5 à 6 at. % entre 700 et 1600°C. La figure IV,1 compare les diverses valeurs estimées de la solubilité de l'oxygène dans le tantale en fonction de la température (3 à 6,8,21).

La dissolution de l'oxygène provoque une dilatation de la maille du métal qui est proportionnelle à la concentration d'oxygène dissous ω (loi de Végard). Toujours selon GEBHARDT et SEGHEZZI (6) le paramètre du réseau vaut

$$a_A^0 = 3,302 + 0,004 \omega \quad (\omega \text{ at. \%})$$

et la résistivité de la solution solide suit la loi de Mathiessen, c'est à dire que

$$\rho(\text{TaO}_c, T) = \rho(\text{Ta}, T) + k \cdot \omega$$

où k est une constante indépendante de la température ($k \approx 6 \mu\Omega \text{cm/at. \%}$).

La diffusion de l'oxygène dans le tantale a été étudiée par des mesures de microdureté (4,9) et de frottement interne (10 à 12). Comme le montre le tableau IV,1 l'accord entre les résultats est satisfaisant.

TABLEAU IV,1

Constantes de diffusion de O dans Ta

D_0 cm ² /s	E kcal	Réf	Méthode
0,015	26,7	4	Gradient de microdureté
0,00214	22,9	9	Gradient de microdureté
0,0044	25,5	10	Frottement interne (O/Ta < 0,15at%)
0,01	27,7	11	Frottement interne (O/Ta $\approx$ 1 at %)
0,019	27,3	12	Frottement interne
	23,1	13	Vitesse d'oxydation
	27,4	14	Vitesse d'oxydation

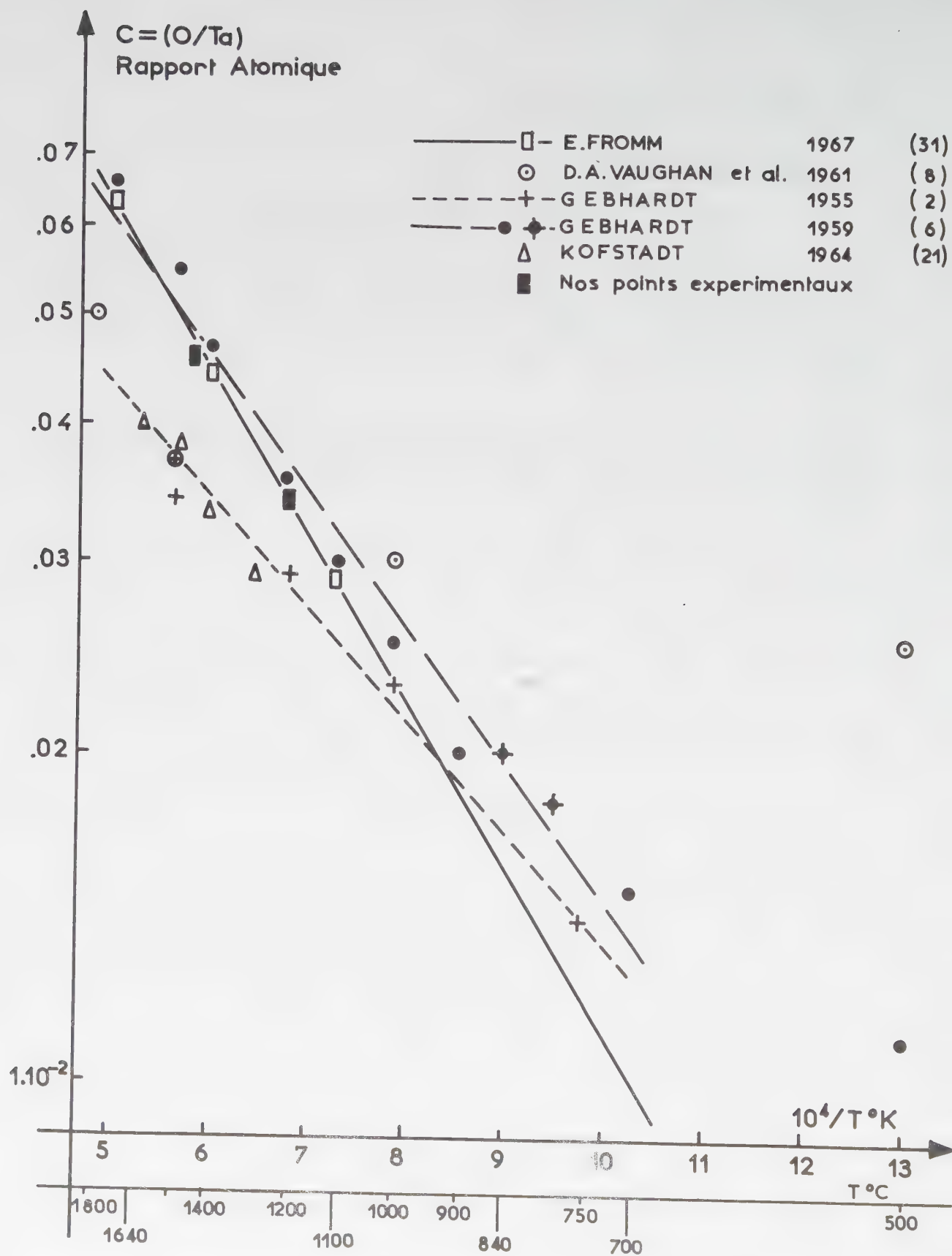


Fig. IV,1: SOLUBILITE LIMITE DE L'OXYGENE DANS LE TANTALE.

IV-112 - Les sous-oxydes de tantale

Différents auteurs ont observé dans des conditions de température et de pression très variées des phases considérées comme des sous-oxydes métastables.

Récemment (1966), NIEBUHR (15) a fait une étude critique très complète des publications sur ce sujet. Il retient six sous-oxydes à savoir TaO_x , TaO_y , TaO_z , TaO_u , TaO et TaO_2 . Les principaux renseignements relatifs à ces sous-oxydes sont résumés dans le tableau IV,2.

Ces sous-oxydes se présentent généralement sous la forme de lamelles pénétrant dans le métal suivant des directions préférentielles à partir de l'interface métal-oxyde ou des joints de grains.

La cinétique de croissance des sous-oxydes est très lente, si bien qu'ils se trouvent toujours à l'état de traces, ce qui rend leur étude très délicate.

BREWER pense que les sous-oxydes seraient en fait des composés ternaires ou quaternaires dont la formation nécessite la présence de carbone ou d'azote (16).

IV-113 - Les oxydes de tantale

Les auteurs considèrent généralement que Ta_2O_5 est le seul oxyde stable de tantale (16,27,28). Cet oxyde peut présenter au moins deux structures : la variété α qui est stable au-dessus de $1320 \pm 20^\circ C$ (23) et la variété β qui est stable au-dessous de $1320^\circ C$.

Selon REISMAN (26) la transformation $\beta Ta_2O_5 \rightleftharpoons \alpha Ta_2O_5$ est réversible, mais très lente et se produirait à $1360 \pm 5^\circ C$. Mais les résultats de KOFSTAD (20) montrent que la température de la transition $\beta \rightleftharpoons \alpha$ dépend dans une large mesure de la composition de l'oxyde qui a un domaine d'homogénéité appréciable : la température de transformation peut être inférieure à $1200^\circ C$ pour de l'oxyde présentant un défaut d'oxygène (obtenu par oxydation sous très faible pression à haute température). GIBBY rapporte même que le carbone stabilise la structure Ta_2O_5 jusqu'à $800^\circ C$ (30).

L'oxyde de tantale est beaucoup moins réfractaire que le métal puisqu'il fond à $1872 \pm 10^\circ C$ (28,29).

Lorsque la température est supérieure à $1600^\circ C$ l'évaporation d'oxydes volatils TaO et TaO_2 devient importante (1,7,21,31 à 34).

Il n'y a pas unanimité en ce qui concerne la structure exacte des phases αTa_2O_5 et βTa_2O_5 mais les clichés de rayons X figurant dans le fichier A.S.T.M. sont en bon accord entre eux et sont suffisamment caractéristiques pour permettre d'identifier sans ambiguïté un oxyde de tantale.

TABLEAU IV,2
Les sous-oxydes de tantale

nom usuel	composition présumée	structure	Conditions d'obtention	Références
TaO_x	Ta_6O	tétragonal $a = 3,363$ $C/a = 0,97$	.Oxydation à l'air de 300 à 330°C de poudre très fine de tantale .Feuille très mince, monocristalline, oxydée sous 5.10^{-4} torr d'oxygène à 300°C .Jamais observé sur échantillon massif	79 à 81,45 66
TaO_y	Ta_4O	orthorhombique $a = 3,61$ $b = 3,27$ $c = 3,20$	.350 à 500°C sous 5.10^{-4} torr à 1 atm d'oxygène croît en lamelles parallèles aux plans (320) du métal	66,79 à 83,17,23,53
TaO_z	Ta_2O	tétragonal $a = 6,68$ $C/a = 0,71$ cubique $a=6,68$	.350 à 1200°C .croît en lamelles parallèles aux plans (100) du métal .croissance très lente .caractérisé par son activité optique (observation en lumière polarisée) .350 à 450°C 5.10^{-4} torr oxygène	4 à 6,23,51,53,80,82 65
TaO_u		inconnue mais un cliché de rayons X est donné par l'auteur	.chauffage sous vide à 1700°C de tantale partiellement oxydé en Ta_2O_5	21
TaO	TaO	type NaCl $a=4,422\text{ à }4,439$ hexagonal $a = 3,624$ $c = 3,880$	.800 à 1300°C sous 10^{-3} à 1 torr d'oxygène .Ta chauffé dans l'air et l'oxygène entre 470 et 520°C	19,20,22 83,84 35
TaO_2	TaO_2	type rutile $a = 4,61$ $C/a = 0,65$	.obtenu par réduction de Ta_2O_5 par C ou Mg .obtenu par oxydation de TaC par un mélange H_2O et NH_3 à 1100°C	84 à 89
TaO_2	TaO_2	cubique $a = 3,762$ tétragonal $a = 6,680$ $c = 4,758$ tétragonal $a = 4,721$ $c = 3,078$	.formé par réaction à chaud de Ta sur CuO .formé par réaction lente de TaO_y et Ta_2O_5 .formé par réaction à chaud de Ta sur CuO	35 82 35

$\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ est tétragonal ($a = 3,801$, $c = 35,688$) selon TERA0 (35) et monoclinique ($a = 3,784$, $b = 3,801$, $c = 35,82$, $\beta = 91^\circ$) selon MOSER (36).

$\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ est monoclinique ($a = 7,316$, $b = 15,536$, $c = 21,549$, $\beta = 120^\circ 35'$) selon TERA0 (35). La variété α est un peu plus dense que la variété β (9,48 contre 8,9 g/cm³) mais quelle que soit la phase formée, l'oxydation s'accompagne toujours d'une augmentation de volume considérable (densité du métal 16,6 g/cm³). Le volume de l'oxyde est environ 2,4 fois supérieur à celui du métal.

Divers auteurs ont affirmé avoir observé d'autres oxydes (37, 38) ou d'autres modifications de l'oxyde Ta_2O_5 (39) mais leurs résultats n'ont pu être confirmés depuis par aucun chercheur.

IV-12 - CINETIQUE DE L'OXYDATION DU TANTALE

Il existe déjà une littérature importante sur la cinétique d'oxydation du tantale. KOFSTAD, qui a fait lui-même un travail considérable dans ce domaine (17 à 25) a publié récemment (1966) un bilan très complet des résultats parus jusqu'à cette date (25).

Ce bilan montre que :

- des équations assez sûres permettent de représenter la cinétique d'oxydation dans le domaine de température de 50 à 1300°C et le domaine de pression d'oxygène de 10 à 760 torr. ONG (13) affirme même que l'on peut étendre ce domaine jusqu'à 1400°C et pour des pressions d'oxygène de 3.10^{-2} torr à 40 atm, mais comme le montre KOFSTAD (25 p. 202) certaines de ses prédictions sont erronées.

La figure IV,2 représente les divers types de lois rencontrés en fonction de la température et de la durée d'oxydation.

Dans les conditions précédentes, il se forme très rapidement une couche d'oxyde qui n'est pratiquement plus protectrice au-dessus de 600°C. Simultanément la dissolution rapide d'oxygène produit une dégradation catastrophique des propriétés mécaniques du métal.

- Au-dessus de 1200°C l'oxydation est tellement rapide qu'il devient difficile de l'étudier sous forte pression d'oxygène.

- C'est l'oxydation à très haute température sous très faible pression qui a été le moins étudiée.

KOFSTAD a étudié le domaine de 1300 à 1800°C entre 10^{-4} et 1 torr. Il trouve que la réaction peut être divisée en trois étapes :

- 1 une oxydation initiale linéaire
- 2 une oxydation pseudo-parabolique
- 3 une oxydation accélérée

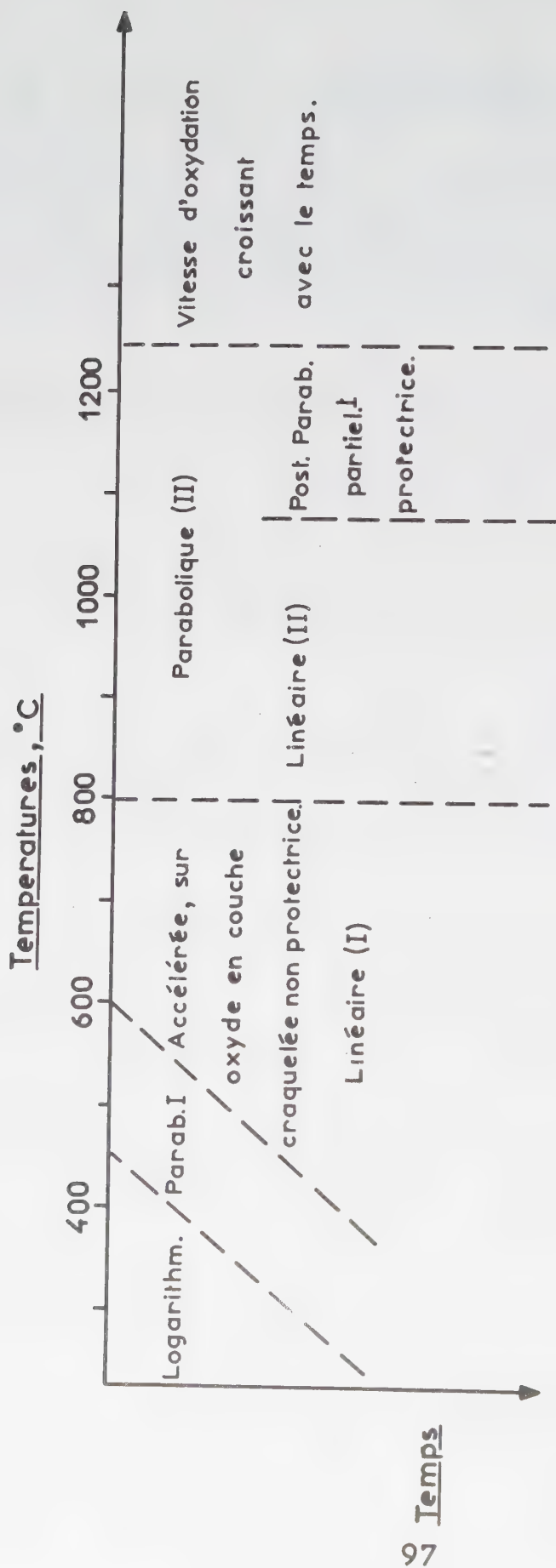


Fig. IV, 2: Résumé schématique des équations cinétiques observées au cours de l'oxydation du Tantale entre 300 et 1300°C sous des pressions d'Oxygène de 10 a 760 torr d'après Kofstad. (25).

Pendant la première étape il y a dissolution complète de l'oxygène dans le métal et la réaction est gouvernée par la chimisorption de l'oxygène sur la surface du métal. Le second stage reflète une dissolution de l'oxygène dans le métal contrôlée par la diffusion. Le stade final est dû à la croissance de germes d'oxyde Ta_2O_5 à la surface du métal. La vitesse d'oxydation est toujours contrôlée par la chimisorption. L'accélération est attribuée à l'augmentation au cours du temps de la surface de l'échantillon. A $1700^\circ C$ l'évaporation d'oxydes volatils commence à être importante tant à partir de l'oxyde qu'à partir de la solution solide riche en oxygène. Un nouvel oxyde TaO_u , de composition et de structure inconnues, se forme à la surface de l'oxyde Ta_2O_5 chauffé sous vide ($< 5 \cdot 10^{-6}$ torr) à $1700^\circ C$. Malheureusement la méthode thermogravimétrique employée par KOFSTAD n'est pas assez sensible pour permettre une étude fine de l'oxydation initiale et de l'évaporation.

DROWART et al (33,34) ont étudié avec un spectromètre de masse à vision directe les phénomènes d'évaporation pendant l'oxydation du tantale de 1600 à $2600^\circ C$ sous $8 \cdot 10^{-6}$ à $7 \cdot 10^{-5}$ torr d'oxygène. Ils ont identifié avec certitude les oxydes volatils TaO et TaO_2 , mais leur appareil n'est pas assez sensible pour leur permettre de mesurer la vitesse d'atomisation de l'oxygène.

FROMM et al (1,7,31,32) ont aussi étudié l'évaporation à partir de la solution solide $Ta-O$. Ils ont montré qu'au-dessus de $1800^\circ C$ et pour des pressions d'oxygène ou de vapeur d'eau inférieures à 10^{-2} torr, la concentration en oxygène de la solution solide atteint rapidement une valeur stationnaire qui résulte de la compétition entre vitesse d'apport et vitesse d'évaporation de l'oxygène.

Nous avons récapitulé dans le tableau IV,3 les principales études publiées jusqu'à ce jour sur la cinétique d'oxydation du tantale en notant pour chacune : l'agent oxydant, les pressions, les températures, les méthodes employées et le type de résultats obtenus.

On remarquera que malgré la grande diversité des techniques déjà employées, notre étude s'avère assez originale.

L'oxydation du tantale par la vapeur d'eau a été assez peu étudiée. Cependant KILPATRICK (40), ADELSBERG (41) et FROMM (1) ont montré que, si on utilise comme agent oxydant un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène, la cinétique d'oxydation ne dépend que de la pression partielle de vapeur d'eau (elle est insensible au "potentiel oxygène" fixé par le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} tant que ce rapport est supérieur à 10^{-3}).

Seuls Mary ANDREWS (42) et GEBHARDT (2 à 6) ont utilisé la mesure de la résistance électrique pour suivre l'oxydation du tantale.

Enfin personne, à notre connaissance, n'a opéré comme nous pour mesurer la quantité d'oxygène adsorbée par le tantale.

TABLEAU IV,3

Récapitulation des principaux articles sur la cinétique d'oxydation du Ta

Auteur	Réf	Année	Gaz	Pression	Température (°C)	Méthodes	Résultats
M. ANDREWS	42	1932	O ₂ , H ₂ O	10 ⁻³ à 4.10 ⁻² torr	700 à 2000	Sieverts	Variation de la résistance électrique avec le degré d'oxydation Loi parabolique. Energie d'activation: 27,4 kcal/mole
E. A. GULBRANSEN	14, 43	1949-50	O ₂	~ 76 torr	250 à 450		Loi logarithmique si t < 320°C E = 12 kcal/mole Loi parabolique si t > 320°C E = 27,2 kcal/mole
F. WABER	44, 45	1952	air		230-350	Spectrophotométrie & thermogravimétrie	Loi linéaire, indépendante de P _{O₂} si t < 600°C
R. C. PETERSON	46	1954	O ₂	10 torr à 40 atm	500 à 1000	Thermogravimétrie	La cinétique dépend de P _{O₂} dès 550°C
J. P. BAUR	47	1955	O ₂	1 à 6 atm	25 à 900	Montée linéaire	Ordre cinétique ≠ 1 Trois réactions simultanées: dissolution, formation de Ta ₂ O ₅ , formation de lamelles de sous-oxyde oxydation linéaire si t < 900°C E = 14 kcal/mole
E. GEBHARDT	2, 3, 4, 5, 6	1955 1957 1959	O ₂ O ₂ O ₂	10 ⁻³ à 10 ⁻¹ torr 10 ⁻³ à 2.10 ⁻² torr 10 ⁻³ à 2.10 ⁻² torr	750 à 1500 800 à 1500 700 à 1420	Sieverts Oxydation isobare "	Cinétique d'évaporation de l'oxyde
	7	1964	O ₂	10 ⁻⁶ à 10 ⁻³ torr	1600 à 2300	Thermogravimétrie	La vitesse d'oxydation est représentée par les deux formules: si t < 700°C → formule 1 * si t > 700°C → formule 2 **
J. N. ONG	13	1962	O ₂	3.10 ⁻⁵ à 40 atm	475 à 1400	Bibliographie	Anisotropie de croissance de l'oxyde
R. BAKISH	51	1958	air, O ₂		750	Métallographie	

Auteur	Réf	Année	Gaz	Pression	Température (°C)	Méthodes	Résultats
R.E. PAWEL	52	1960	O ₂	1 atm	300à700	Thermogravimétrie	Croissance nodulaire de l'oxyde fracture de la couche
	53	1962	O ₂	1 atm	500	Monocrystal	Anisotropie de croissance de l'oxyde
J.V. CATHCART	54	1960	O ₂	1 atm	475à530	"	Le film d'oxyde, initialement protecteur, craque. Loi linéaire
J. STRINGER	55	1960	O ₂	1 à 760 torr	600à900	Sieverts	Ordre cinétique 1/2 à basse pression, 1 à forte pression
	56	1967	O ₂	450 torr	500à925	Monocrystal	Anisotropie de croissance de l'oxyde
	57	1967	O ₂	1 à 760 torr	500à950		Oxydation linéaire. Ordre 1/2
	58	1966	O ₂	400 torr	825à930	Tubes	Influence du rayon de courbure sur la structure de la couche
	59	1968	O ₂	400 torr	820à925	"	d'oxyde
H. BASSECHES	60	1962	O ₂	8 torr	400à600	Film	Loi logarithmique. Cinétique a- normalement faible
M.G. COWGILL	61	1963	O ₂	760 torr	520à570	Métallographie	Etude de l'oxydation initiale
R.P.H. GASSER	62	1964	O ₂	10 ⁻⁸ à10 ⁻⁵ torr	1300à1860	Flash	Rendement initial. Ordre 1
	63	1965	CO	2.10 ⁻⁸ à10 ⁻⁶ torr	520à1690	Flash	Entre -70 et +20°C adsorption de 3,3.10 ¹⁴ molécule/cm ²
J.E. BOGGIO	64	1965	O ₂	10 ⁻⁶ torr	25à300	D.E.L.	Formation de TaO{111} sur Ta{110}
S. STEEB	65	1965	O ₂	5.10 ⁻⁴ torr	300à450	D.E.L.	TaO ₂ ≡Ta ₂ O cubique a=6,68 Å
	66	1966	O ₂	5.10 ⁻⁴ torr	300	D.E.L.	TaO _y ≡Ta ₃₂ O ₉ cubique a=13,4 Å
E.G. ZUBLER	67	1963	O ₂ , CO, CO ₂	0,2 torr	200à2000	Sieverts	Oxydation linéaire à basse tem- pérature, parabolique à haute T
J. DROWART	34	1964	O ₂	8.10 ⁻⁶ à7.10 ⁻⁵ torr	1600à2600	Spectromètre à vision directe	Cinétique d'évaporation de TaO et TaO ₂
F. DEGREVE	33	1966	O ₂	5.10 ⁻⁶ à6.10 ⁻⁵ torr	1600à2600	"	"
L.H. ROVNER	72	1967	O ₂	"	"	"	"

Auteur	Réf	Année	Gaz	Pression	Température (°C)	Méthodes	Résultats
S. NAKAMURA	68	1965	O ₂			Microscopie de pointe	Adsorption préférentielle de O sur les plans {110}
L. DAVIGNON	70	1966	O ₂	4 à 760 torr	t ≤ 900	Thermogravimétrie	Oxydation linéaire, ind de P _{O2} , énergie d'activation E=74,7kcal/ mole
W.M. ALBRECHT	9	1961	O ₂ , air	1 atm	400 à 1500	"	E=60kcal/mole si t<800°C E=12 à 25kcal/mole si t>800°C
M. KILPATRICK	10	1965	H ₂ O	1 atm	1050-1500	Volumétrie	Oxydation paralinéaire
L.M. ADELSBERG	41	1967	H ₂ O/H ₂	40 à 760 torr	840-1250	Thermogravimétrie	Oxydation paralinéaire indépen- dante de P _{H2}
E. FROMM	31 50 1	1967 1968 1969	O ₂ O ₂ , CO O ₂ , H ₂ O, CO	5.10 ⁻⁵ à 2.10 ⁻³ torr 10 ⁻⁸ à 1 torr	1940-2500 1400-2200	Thermogravimétrie (Thermodynamique) Thermogravimétrie	Concentration stationnaire C(at%O)=2,03.10 ⁻³ .P(torr)exp (34400/T)
G. HORZ	71	1968	O ₂	5.10 ⁻⁴ torr	1100 à 2000	"	Energie d'activation 11,3kcal/ mole
D.L. FEHRS	74	1967	O ₂ , CO			Potentiel de contact	Adsorption de CO, O ₂ , H ₂ sur Ta {110}
E. FROMM	75	1967	CO				
P. KOFSTAD	17	1961-62	O ₂	10 ⁻¹ à 760 torr	500 à 700	Thermogravimétrie	Oxydation linéaire après un temps d'incubation
	23 19, 24	1962-63 1963	O ₂ O ₂	10 ⁻² à 1 torr	300 à 550 t ≤ 1000	et Métallographie	-id-pas de Ta ₂ O ₅ si t<450°C Observation micrographique de la germination de l'oxyde
	22	1963	O ₂	10 ⁻² à 1 torr	t ≤ 1000	"	Changement de cinétique vers 700°C (TaO ₂ →TaO)
	20	1963	O ₂	10 ⁻² à 760 torr	1000 à 1300	"	Régime pré-parabolique, parabolique, post-parabolique

Auteur	Réf	Année	Gaz	Pression	Température (°C)	Méthodes	Résultats
P. KOFSTAD	21	1964	O ₂	10 ⁻⁴ à 1 torr	1300 à 1800	Thermogravimétrie et Métallographie	Egalement 3 régimes. E=12kcal/ mole pour l'oxydation linéaire TaO est remplacé par TaO vers 800°C
	76	1965	O ₂	10 ⁻² à 1 torr	t < 1200	"	
H. KOBERLE	77	1960	O ₂	1.10 ⁻⁴ à 6.10 ⁻³ torr	1000 à 1600	"	Energie d'activation E=11,6kcal/ mole Evaporation de TaO et TaO ₂
	78	1959	O ₂	~ 10 ⁻⁵ torr	1750 à 2050	Spectromètre à vision directe	

avec P_{O₂} en atm

$$\text{* formule 1 : } v_{\text{cm}}/h = \frac{0,272 \cdot 10^{-1473/T} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{1 + 1,19 \cdot 10^{-16} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot 10^{+14000/T}}$$

$$\text{** formule 2 : } v_{\text{cm}}/h = 33,2 \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot \exp(-18400/RT)$$

IV-21 - MODE OPERATOIRE

Le choix de la vapeur d'eau comme agent oxydant nous a permis de transposer point par point à l'étude de l'oxydation la méthode expérimentale utilisée pour l'étude de la carburation du tantale par pyrolyse du pentane. Les appareils utilisés sont donc exactement les mêmes que ceux qui avaient servi pour l'étude précédente. Le mode préparation de l'échantillon est inchangé (recristallisation par chauffage de deux heures à 2200 K).

La décomposition de la vapeur d'eau sur le ruban de tantale, chauffé par effet Joule, donne quantitativement :

- de l'oxygène qui est adsorbé puis absorbé par le ruban,
- de l'hydrogène qui se désorbe immédiatement et qui est continuellement pompé hors du réacteur et accumulé dans un volume étalonné comprenant une jauge de MacLeod. Ce dispositif permet de mesurer avec une précision relative de l'ordre de 4 % la quantité d'hydrogène formé. On en déduit la quantité d'oxygène apporté au ruban.

Les manipulations sont cependant plus délicates que dans le cas de la carburation car deux phénomènes parasites atteignent rapidement des proportions gênantes :

- l'évaporation d'oxydes volatils,
- l'anisotropie de croissance de l'oxyde.

IV-22 - RENDEMENT DE DECOMPOSITION DE LA VAPEUR D'EAU SUR SOLUTION SOLIDE Ta-O

IV-221 - Résultats expérimentaux

On a mesuré le rendement de décomposition de la vapeur d'eau sur solution solide Ta-O en opérant de deux façons :

- oxydation isotherme (pression variable)
- oxydation isobare (température variable)

IV-2211 - Oxydation isotherme

La figure (IV,3) montre la variation du rendement de décomposition de la vapeur d'eau à 1260, 1480, 1600 et 1700 K en fonction de la quantité d'oxygène dissous dans le métal. Les courbes obtenues mettent en évidence les faits suivants :

- le rendement initial ($b_0 \neq 5.10^{-2}$) sur ruban dégazé est pratiquement indépendant de la température et de la pression ;
- la décroissance du rendement vers une valeur limite b_f est d'autant plus rapide que la température est plus basse ;
- ce rendement limite b_f est pratiquement atteint bien avant que la solution solide soit saturée en oxygène ;

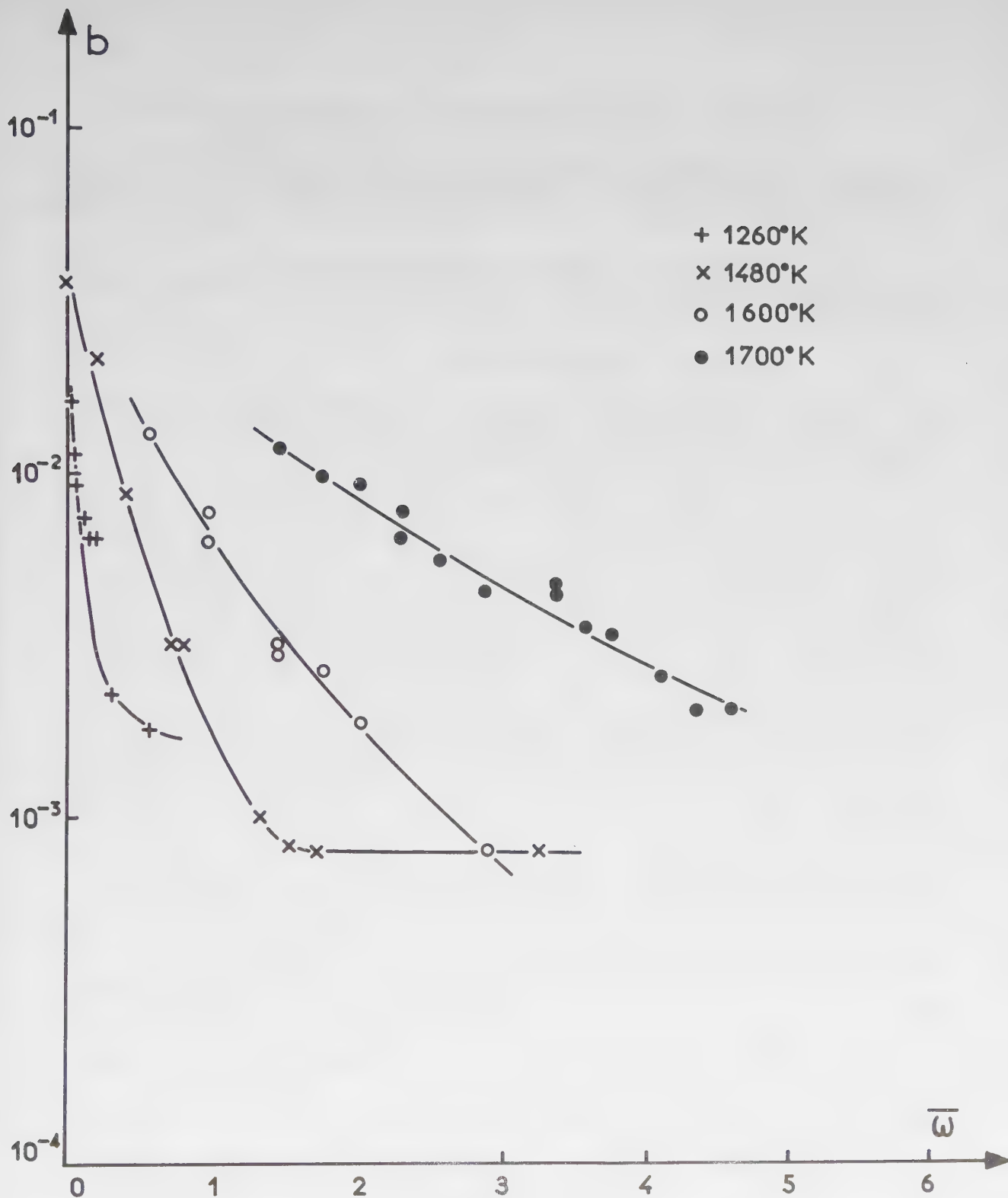


Fig.IV.3: Variations du rendement de décomposition de la vapeur d'eau b , en fonction de la quantité d'oxygène dissous ($\bar{w}$ en at.%)

Pressions = 10^{-6} à 10^{-3} torr de vapeur d'eau.

- le rendement limite b_f est faible, mais non nul ($b_f \neq 8.10^{-4}$).

Ces premiers résultats montrent que pour le domaine de température et de pression exploré la réaction reste du premier ordre par rapport à la vapeur d'eau quelle que soit la composition de la solution solide.

Pour préciser l'influence des facteurs température et composition du ruban il nous suffira donc désormais de faire les mesures pour une seule pression de vapeur d'eau.

IV-2212 - Oxydation isobare

Le réacteur est alimenté par un débit constant de vapeur d'eau. Comme le rendement global du réacteur est faible, la pression stationnaire de vapeur d'eau dans le réacteur varie peu.

On fait varier par sauts la température du ruban. On constate que la variation du rendement de choc suit instantanément la variation de température. Il n'y a aucun phénomène d'hystérèse (sauf si on monte la température au-delà de 1600 K). Les points expérimentaux obtenus en suivant ce mode opératoire se confondent avec ceux obtenus en oxydation isotherme (cf fig. IV,3). Le rendement de décomposition de la vapeur d'eau ne dépend donc que de la température et de la quantité d'oxygène dissous dans le métal : il ne dépend ni de la pression, ni du traitement thermique antérieur (dans le domaine précisé plus haut). Ceci montre que les vitesses d'apport d'oxygène employées sont suffisamment faibles pour que l'on puisse admettre que la surface est toujours en équilibre avec la masse de métal sous-jacent et que le gradient de concentration en oxygène est négligeable (comme le laissaient prévoir les calculs donnés en annexe A III,3).

A très haute température, on voit très nettement que la vitesse d'évaporation n'est pas négligeable par les indices suivants :

- la résistance électrique ne varie plus linéairement avec la quantité de vapeur d'eau consommée,
- des phénomènes d'hystérèse apparaissent quand on change la température,
- le rendement de décomposition par choc augmente quand la pression diminue. Il atteint même des valeurs aberrantes (> 1) car l'oxyde qui s'évapore a un effet "getter".

Nous avons constaté que pour une pression de vapeur d'eau égale à 2.10^{-6} torr ce domaine de "très haute température" débute dès 1650 K. (Nous avons pu mesurer par exemple que à 1700 K sous 2.10^{-6} torr de vapeur d'eau la vitesse d'évaporation à partir d'une solution solide de composition $\omega \neq 3.10^{-2}$ est telle que le rapport :

$$\frac{\text{vitesse d'évaporation}}{\text{vitesse d'apport d'oxygène}} \neq \frac{1}{2}).$$

IV-222 - Modèle

Nous nous sommes inspirés ici d'un modèle élaboré par R.A. PASTERNAK et B. EVANS (73) pour interpréter la cinétique de réaction de l'oxygène sur le niobium.

Un tel modèle décrivant la cinétique d'oxydation de la solution solide à haute température (1200 à 1700 K), sous très faible pression (moins de 2.10^{-3} torr de vapeur d'eau) peut contenir les hypothèses simplificatrices suivantes :

(H1) La vitesse de diffusion de l'oxygène dans la solution solide est grande devant la vitesse d'absorption d'oxygène par le ruban. Le gradient de concentration dans la solution solide est donc négligeable. (Ce qui est bien démontré dans nos expériences par l'absence d'hystérèse. Les calculs à partir des coefficients de diffusion donnés par la littérature (tableau IV,1, cf annexe A III,3 pour le mode de calcul) confirment la validité de cette hypothèse).

(H2) Il ne se forme pas d'oxyde tridimensionnel à la surface ou dans la masse du ruban. (Ce qui est montré par la variation linéaire de la résistance avec la concentration en oxygène (cf IV,31) et la constance du pouvoir émissif (cf IV,32)).

(H3) La vitesse de désorption de l'oxygène sous forme atomique, moléculaire, ou d'oxydes volatils est négligeable dans nos conditions de température et de pression (1,21,33,34) (comme le montre la variation de résistance électrique).

(H4) La surface est en équilibre avec le métal sous-jacent.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, nous ferons quatre hypothèses supplémentaires qui seront discutées plus loin :

(H5) La chimisorption dissociative de la molécule d'eau nécessite deux sites superficiels adjacents.

(H6) La probabilité de collage d'une molécule frappant un site occupé est nulle (hypothèse de Langmuir).

(H7) Il existe à la surface deux types de sites d'adsorption caractérisés par des énergies de liaison différentes. Nous désignerons par A et B ces deux types de sites. (Un modèle contenant l'hypothèse H6 et ne faisant appel qu'à un seul type de site ne permettrait pas de rendre compte de nos résultats expérimentaux).

(H8) Seule l'énergie de liaison de l'oxygène chimisorbé sur un site A est suffisamment importante pour qu'une fraction appréciable θ_A de ces sites demeure occupée dans nos conditions de températures (1260 à 1700 K).

Nous négligerons donc d'une part la fraction des sites A occupés par de l'hydrogène chimisorbé et d'autre part la fraction des sites B occupés par de l'hydrogène ou de l'oxygène chimisorbés.

Le rendement de décomposition par choc de la vapeur d'eau sera donc égal à :

$$b = k_A (1-\theta_A)^2 + k_B \quad \text{IV,1}$$

et l'hypothèse (H4) se traduit par la relation :

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A} = K_A \omega \quad \text{IV,2}$$

où ω désigne toujours le rapport atomique O/Ta.

On en déduit par réarrangement :

$$1 - \theta_A = \frac{1}{1+K_A \omega} \quad \text{IV,3}$$

d'où

$$b = \frac{k_A}{(1+K_A \omega)^2} + k_B \quad \text{IV,4}$$

Nous allons vérifier^{que} l'équation (IV,4) permet bien de rendre compte quantitativement des phénomènes observés ;

avec

$$\begin{cases} k_A \equiv b_o - b_f \\ k_B \equiv b_f \end{cases}$$

La détermination directe de ces deux paramètres n'est pas très précise mais on peut déduire de nos expériences que $k_A \gg k_B$ et que $K_A \omega$ devient rapidement très supérieur à l'unité, si bien que quand $b_o \gg b \gg b_f$ on peut remplacer la relation (IV,4) par la formule approchée (IV,5) :

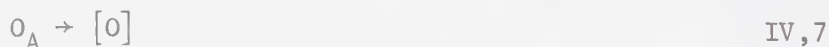
$$b = k_A (K_A \omega)^{-2} \quad \text{IV,5}$$

Un premier test, sommaire, de la compatibilité de nos résultats avec le modèle proposé consiste donc à tracer pour une température fixée, la courbe $\log b = f(\log \omega)$ et à vérifier qu'elle présente bien un tronçon linéaire de pente -2. On voit nettement sur la figure IV,4 que ce test est positif.

Il résulte de la définition de K_A que ce coefficient doit varier avec la température suivant une loi d'Arrhénus :

$$K_A = K_A^o \exp (\Delta H_o / RT) \quad \text{IV,6}$$

où ΔH_o représente l'enthalpie de dissolution de l'oxygène chimisorbé sur un site A :



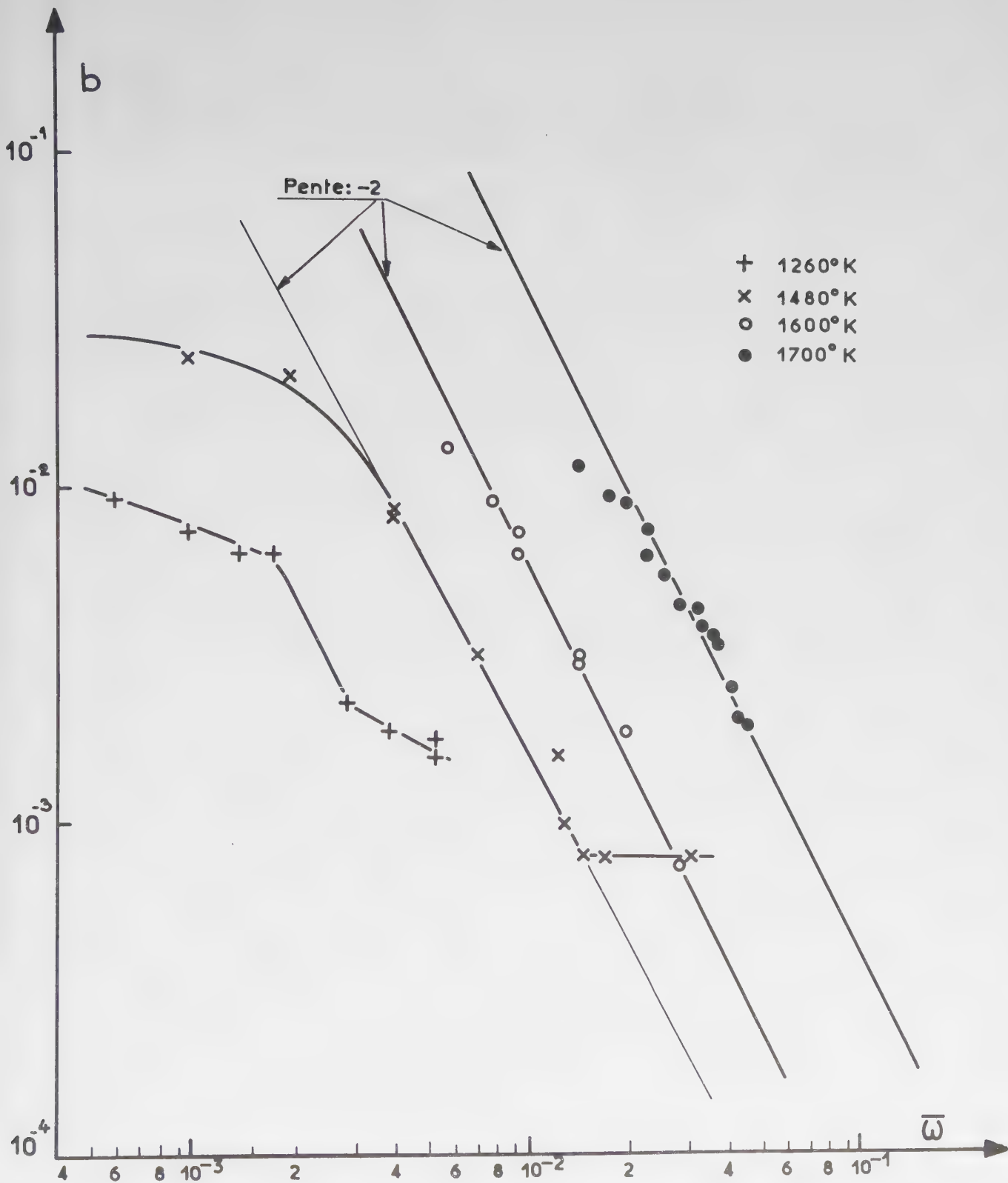


Fig. IV,4: Variations du rendement de décomposition de la vapeur d'eau b , en fonction de la quantité d'oxygène dissous ($\bar{w}$ en at.%).

Il importait donc de vérifier que les valeurs de K_A obtenues par ajustement de l'équation (IV,4) aux courbes expérimentales (fig. IV,3) suivent une loi du type (IV,6) et conduisent à une énergie d'activation raisonnable.

En réarrangeant (IV,4) on obtient :

$$(b - b_f)^{-1/2} = (b_o - b_f)^{-1/2} (1 + K_A \omega) \quad \text{IV,8}$$

On peut donc tester plus finement la validité du modèle en traçant les courbes $(b-b_f)^{-1/2}=f(\omega)$ et en cherchant quelle est la valeur de b_f qui permet d'obtenir une droite (fig. IV,5).

Nous avons constaté que pour les températures de 1600 à 1700 K la courbe $b^{-1/2}=f(\omega)$ est déjà une droite. b_f est donc négligeable ($< 10^{-4}$) à ces températures.

Par contre à 1480 K on voit nettement (fig. IV,6) que la courbe $b^{-1/2}=f(\omega)$ n'est plus linéaire. La meilleure droite a été obtenue en traçant $(b-2,5 \cdot 10^{-4})^{-1/2}=f(\omega)$.

A 1260 K cela est encore plus net et il faut alors tracer $(b-1,5 \cdot 10^{-3})^{-1/2}=f(\omega)$ pour obtenir une droite. Nous avons rassemblé sur la fig. IV,5 et dans le tableau (IV,4) les quatre droites obtenues et les valeurs des paramètres k_A , K_A , k_B qui s'en déduisent.

TABLEAU IV,4

T_K	k_A	K_A	k_B
1700	0,6	140	$< 1 \cdot 10^{-4}$
1600	0,6	340	$< 1 \cdot 10^{-4}$
1480	0,6	660	$2,5 \cdot 10^{-4}$
1260	0,6	2670	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Si on porte $\log K_A = f(1/T)$ (fig. IV,7), on trouve que :

$$K_A^\circ \neq 4,5 \cdot 10^{-2}$$

$$E \neq 28 \pm 2 \text{ kcal/mole}$$

IV-223 - Discussion

Nous limiterons ici la discussion à quelques commentaires sur les particularités de la réaction de la vapeur d'eau sur le tantale, car nous verrons plus loin (V,2) que le modèle proposé peut être généralisé au cas de la réaction d'autres gaz sur le tantale (ou sur d'autres métaux semblables, Nb en particulier (73)) et même au cas de la réaction

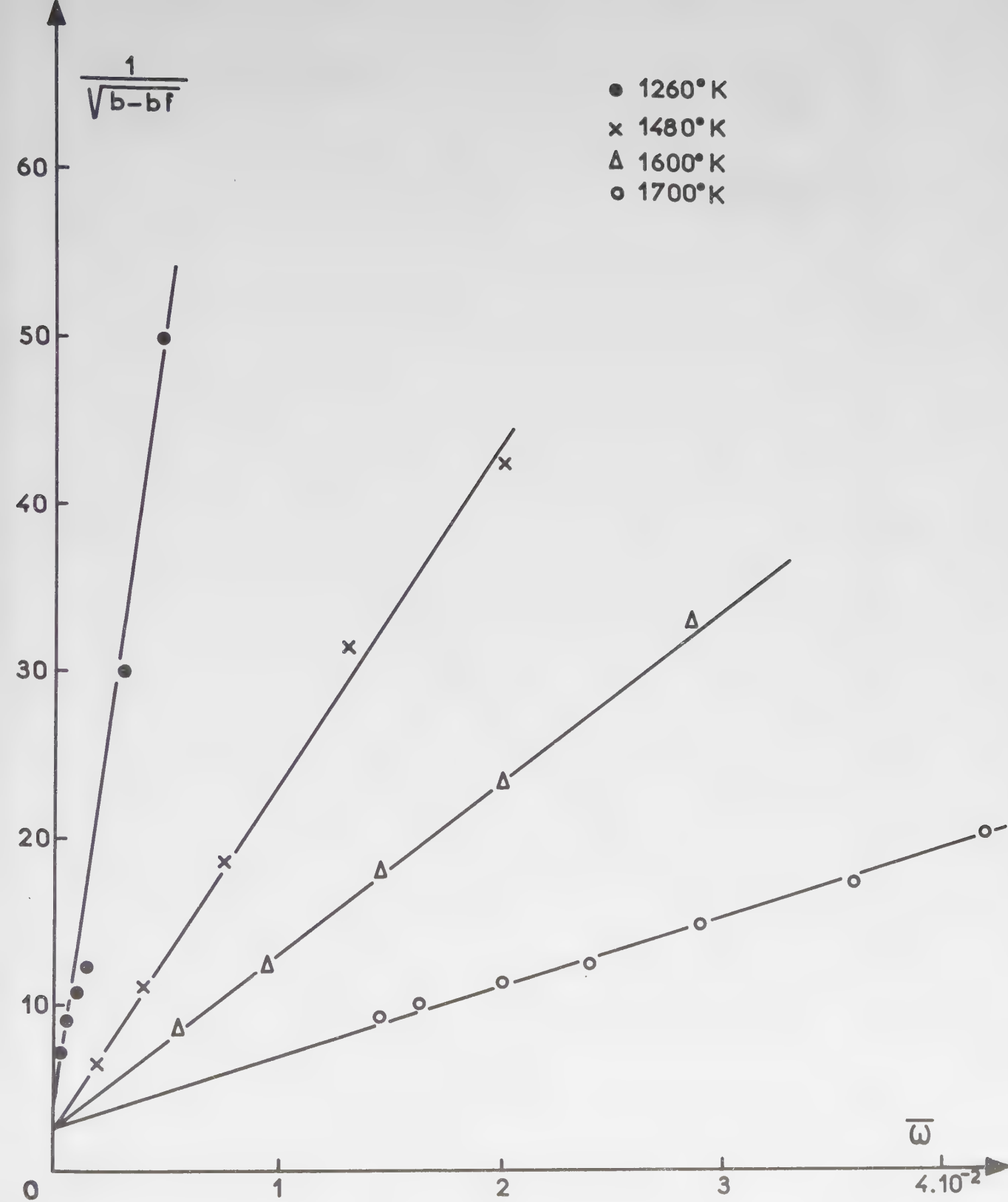


Fig. IV,5: Variation de $(b-bf)^{-\frac{1}{2}}$ en fonction de $\bar{\omega}$.

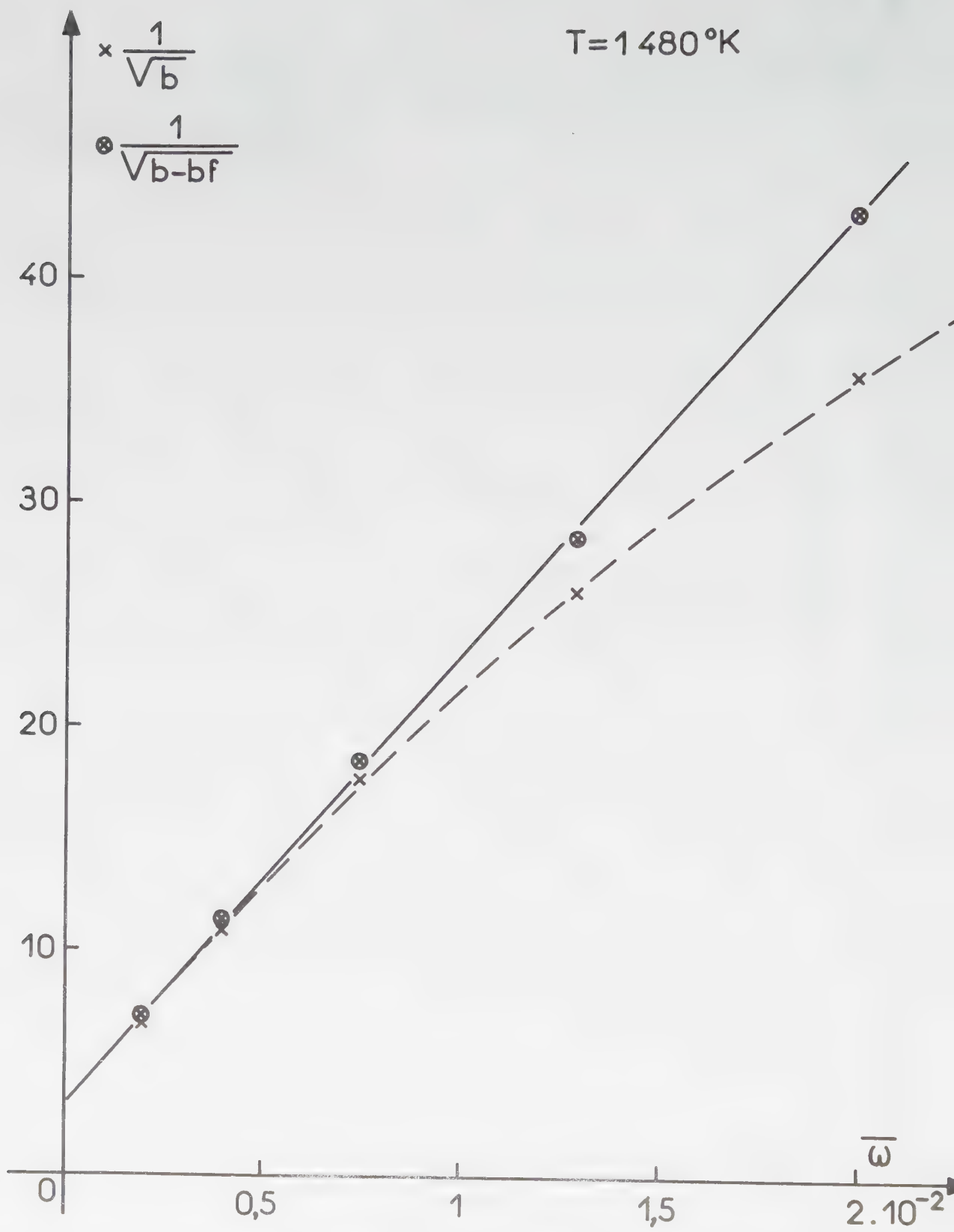


FIG. IV, 6: Variation de $b^{-\frac{1}{2}}$ et de $(b-b_f)^{-\frac{1}{2}}$ en fonction de $\bar{\omega}$.

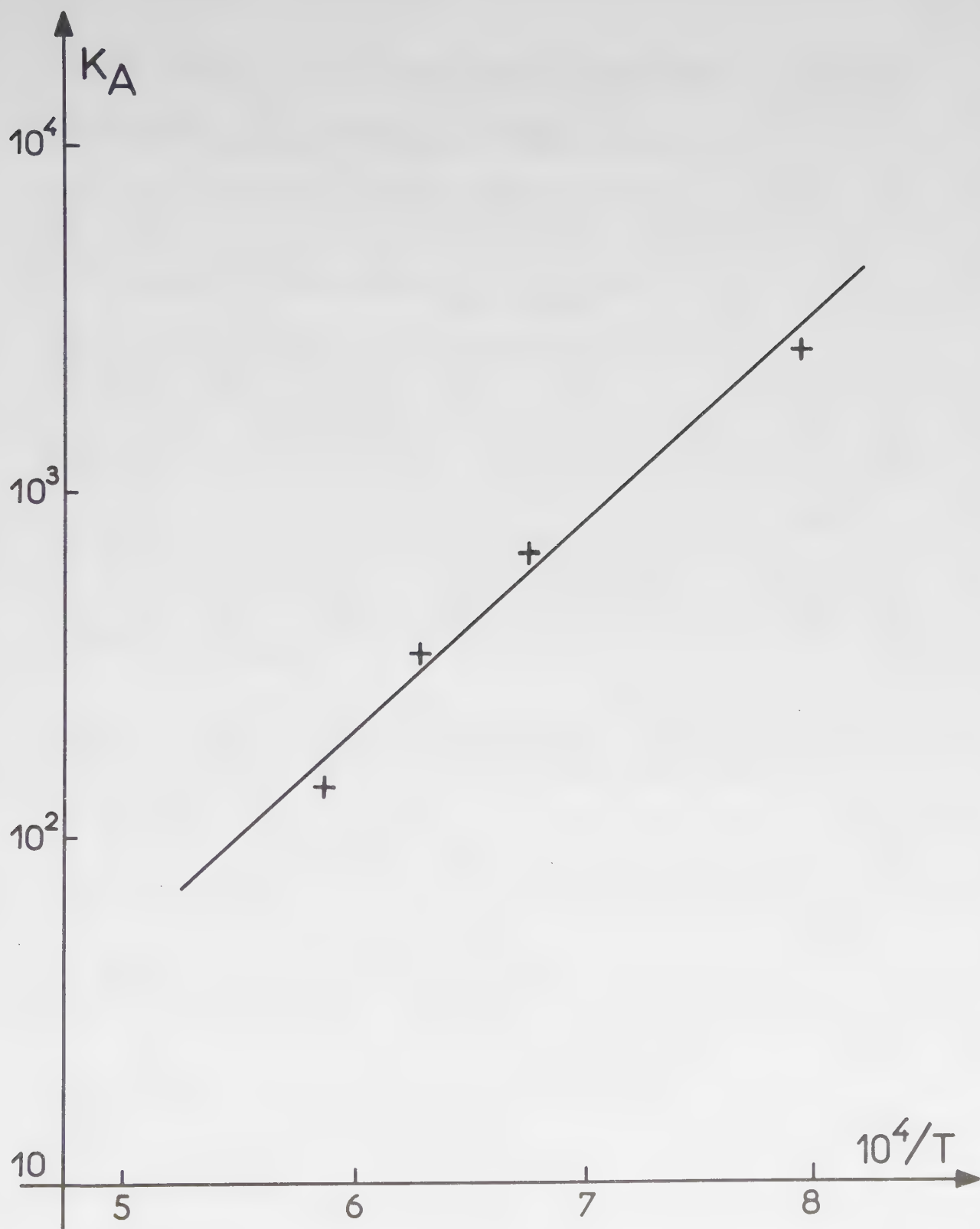


FIG. IV, 7: Variations, avec la température, de la constante d'équilibre K_A .

simultanée de plusieurs gaz et nous ferons alors une discussion plus générale.

Les résultats précédents ne permettent d'infirmier aucune des hypothèses fondamentales du modèle proposé et suggèrent que :

- il existe bien à la surface du tantale deux types de sites d'adsorption qui participent différemment à la réaction de décomposition de la vapeur d'eau ;

- les sites A permettent une chimisorption dissociative et non activée (k_A constant) de la vapeur d'eau ;

- les sites B ne permettent qu'une chimisorption non dissociative de la molécule de vapeur d'eau et conduisent à la formation d'un précurseur mobile puisque l'efficacité de ces sites décroît quand la température augmente ($k_B \rightarrow 0$ quand T augmente). (Nous disposons malheureusement de trop peu de données expérimentales sur le rôle de cet état précurseur pour pouvoir choisir un modèle parmi ceux envisagés par G. EHRLICH (90)).

Remarque

Le rendement b croît très rapidement quand $\omega \rightarrow 0$. Il en résulte qu'il est très difficile d'obtenir directement la valeur de b_0 par la simple mesure d'un rendement "initial". Il est plus sûr d'opérer comme nous l'avons fait, c'est à dire de porter $1/\sqrt{b-b_f}$ en fonction de ω et d'extrapoler la droite obtenue jusqu'à $\omega=0$ pour déterminer $(k_A)^{-1/2}$, d'où

$$b_0 = k_A + b_f$$

IV-23 - RENDEMENT DE DECOMPOSITION DE LA VAPEUR D'EAU A LA SURFACE DE L'OXYDE Ta₂O₅

On sait que l'oxyde Ta₂O₅ possède un domaine d'homogénéité (25), mais on ignore totalement l'étendue de ce domaine. P. KOFSTAD (25, 48) a montré que l'oxyde Ta₂O₅ est tantôt semi-conducteur de type n (lorsqu'il présente un défaut d'oxygène) et tantôt semi-conducteur du type p (lorsqu'il présente un excès d'oxygène).

La conductivité électrique de l'oxyde varie de plusieurs puissances de dix avec sa composition. Il est hautement probable que le rendement de décomposition de la vapeur d'eau à la surface de l'oxyde est lui aussi très sensible à la composition de l'oxyde.

Notre technique expérimentale ne nous permet malheureusement pas de couvrir tout le domaine d'homogénéité de l'oxyde car les rubans cassent toujours bien avant que tout le métal soit transformé en oxyde. Nous pouvons seulement faire croître lentement une couche mince d'oxyde Ta₂O₅ sur une âme de Ta. (On verra en IV-322 toutes les précautions qu'il faut prendre pour que le ruban soit oxydé uniformément sur toute sa surface).

Dans ces conditions la composition de l'oxyde obtenu est fixée par l'équilibre entre l'oxyde et la solution solide Ta-O sous-jacente : elle ne dépend donc que de la température.

Les vitesses d'apport d'oxygène que nous utilisons sont bien trop faibles pour pouvoir perturber cet équilibre puisque L.M. ADELSBERG (41) a établi que dans les mêmes conditions de température, mais à des pressions de vapeur d'eau 10^6 à 10^7 fois supérieures, la vitesse d'oxydation dépend encore de la pression et est proportionnelle à :

$$\frac{P_{H_2O}}{1 + a P_{H_2O}}$$

avec $a \simeq 10^{-2} \text{ torr}^{-1}$

Nous avons préparé une surface complètement recouverte d'oxyde Ta_2O_5 en oxydant partiellement un ruban de tantale à 1270 K sous $2,5 \cdot 10^{-4}$ torr de vapeur d'eau. La couche d'oxyde formée avait une épaisseur voisine de 1μ . Nous avons mesuré le rendement de décomposition de la vapeur d'eau sur cette surface à des pressions de $7 \cdot 10^{-6}$ à $2,4 \cdot 10^{-5}$ torr entre 1100 et 1700 K. (L'oxyde qui devait se présenter initialement sous la variété βTa_2O_5 se transforme quasi-irréversiblement en αTa_2O_5 lorsqu'il est porté à 1700 K, mais seule l'analyse aux rayons X permet de s'apercevoir que la transformation a eu lieu). Nos résultats sont représentés sur la figure IV,8.

Le domaine de pression exploré n'est évidemment pas assez large pour permettre de vérifier avec précision que l'ordre cinétique de la réaction est égal à un, mais on conçoit mal qu'il puisse en être autrement. La variation du rendement de décomposition en fonction de la température** suit la relation :

$$b = 0,45 \exp (-E/RT)$$

avec $E \neq 12 \text{ kcal/mole}$

Dans des conditions très semblables GEBHARDT (4), HORZ (71) et KOBERLE (77) ont trouvé respectivement une énergie d'activation de 14; 11,3 et 11,6 kcal/mole pour la réaction de l'oxygène sur Ta_2O_5 . KOFSTAD (21) trouve aussi, dans des conditions voisines (1300 à 1600°C et 10^{-2} à 1 torr de O_2) que la vitesse d'oxydation est d'ordre un par rapport à la pression d'oxygène et présente une énergie d'activation approximative de 12 kcal/mole. Mais il interprète cette valeur comme étant la différence entre les énergies d'activation de la chimisorption et de la désorption des molécules d'oxygène physisorbées à la surface de l'oxyde, ce qui nous paraît discutable.

** Les températures de brillance ont été corrigées en attribuant à l'oxyde Ta_2O_5 le même pouvoir émissif monochromatique que celui du carbure TaC (cf IV,32 pour la justification de ce choix).

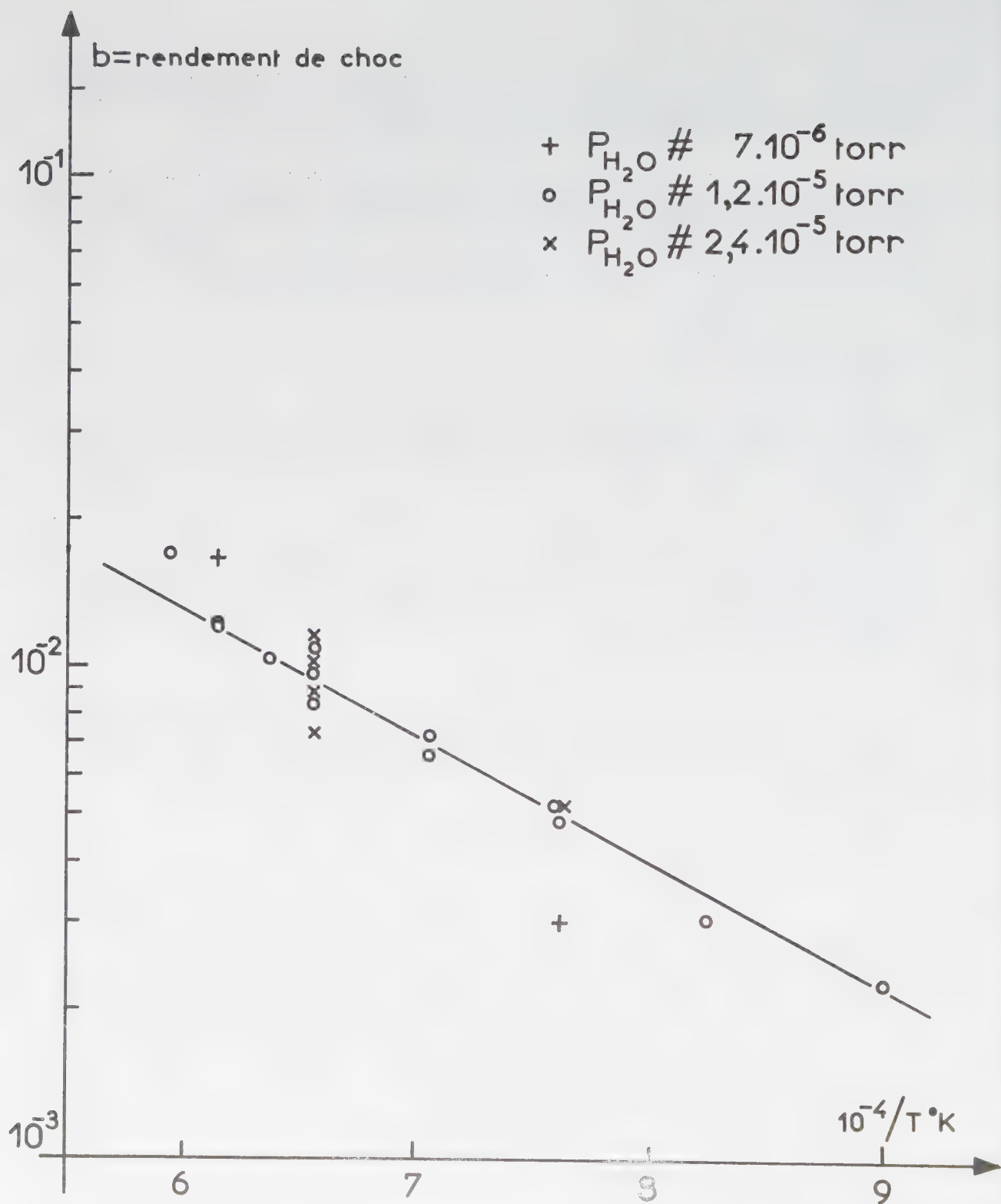


FIG. IV,8: ENERGIE D'ACTIVATION DU RENDEMENT DE DECOMPOSITION PAR CHOC DE LA VAPEUR D'EAU SUR OXYDE $\alpha Ta_2 O_5$.

A notre avis, la différence entre ces énergies doit être très faible et (comme nous l'avons démontré dans le cas de la réaction du pentane sur une surface de carbure TaC (III,24)) la majeure partie de l'énergie d'activation apparente mesurée est vraisemblablement imputable à la variation avec la température de la composition de l'oxyde : c'est pourquoi cette grandeur semble pratiquement indépendante de l'agent oxydant utilisé (H_2O ou O_2).

Si on fait l'hypothèse, par analogie avec TaC_x , que la formule :

$$b = (1-x) \exp (- Q_1/RT)$$

avec $Q_1 = 1 \pm 1 \text{ kcal/mole}$

traduit bien les variations du rendement de décomposition b de la vapeur d'eau sur une surface d'oxyde Ta_2O_{5x} en fonction de la température T et de la composition x , il résulte alors de nos mesures que la composition de l'oxyde en équilibre avec la solution solide Ta-O doit varier avec la température selon la loi :

$$1-x = 0,45 \exp (- Q_2/RT)$$

avec $Q_2 = 11 \pm 1 \text{ kcal/mole}$

Il n'existe malheureusement aucune donnée à laquelle nous puissions comparer ce résultat.

Il est important de remarquer que le rendement de décomposition de la vapeur d'eau par choc sur une surface d'oxyde Ta_2O_5 est nettement supérieur à celui mesuré sur une surface de tantale passivée. On ne peut donc pas attribuer la passivation observée précédemment (IV,22) à la formation d'un film mince d'oxyde tridimensionnel à la surface de la solution solide Ta-O. Il se peut cependant que la surface du métal se reconstruise en présence d'oxygène : la couche bidimensionnelle Ta-O serait alors responsable de la passivation. Un point de vue analogue est soutenu par J. WACH et P. LE GOFF (91) pour la réaction d'hydrocarbure sur tungstène reconstruit en carbure bidimensionnel passivant.

On peut par contre facilement expliquer pourquoi lorsqu'on opère à très haute température et très faible pression l'ordre cinétique apparent de la réaction augmente avec la pression (21) : dans ces conditions on observe habituellement que des germes isolés d'oxyde croissent à la surface du métal ; la fraction de surface recouverte par ces germes augmente avec la pression ; comme cette surface est plus active que la surface nue, "passivée", bien que l'ordre cinétique réel soit égal à un pour la réaction sur chaque fraction de surface, l'ordre cinétique apparent de la réaction sur la surface hétérogène sera une fonction de la pression qui pourra fort bien être croissante et prendre des valeurs supérieures à un comme cela apparaît sur la figure 21 de l'article de KOFSTAD (21).

IV-3 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

IV-31 - EXPLOITATION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE

IV-311 - Variation de la résistance électrique due à la dissolution de l'oxygène dans le métal

La résistance électrique des métaux est très sensible à la présence de traces d'impuretés. C'est pourquoi on utilise souvent les mesures de résistivité à très basses températures pour tester la pureté des métaux.

Dans notre cas, en raison de la grande solubilité de l'oxygène dans le tantale, il est inutile de se placer à très basse température pour mesurer la variation de résistivité avec la quantité d'oxygène dissous. En effet, à la température ambiante, ces variations peuvent dépasser 100 % de la résistivité du métal pur.

Une étude quantitative portant sur quatre échantillons nous a permis de vérifier que la solution solide Ta-O suit la loi de Mathieson : c'est à dire que la variation de résistivité électrique due à l'oxygène dissous est proportionnelle à la quantité d'oxygène dissous (fig. IV,9) et qu'elle est indépendante de la température (fig. IV,10). La relation simple (IV,9) ci-dessous, permet donc de représenter la résistivité de la solution solide en fonction de la température ($T^{\circ}\text{C}$) et du rapport atomique $\omega=\text{O}/\text{Ta}$.

$$\rho(T,\omega) = \rho(o,o) (1 + K\omega + \alpha T) \quad \text{IV,9}$$

Les valeurs numériques trouvées :

$$\begin{aligned} \rho(o,o) &= 12,7 \pm 0,2 \text{ } \mu\Omega\text{cm} \\ \alpha &= 3,05 \cdot 10^{-3} \pm 0,04 \cdot 10^{-3} \\ K &= 36,6 \pm 1 \end{aligned}$$

sont en bon accord avec les résultats de GEBHARDT (3) ($\rho(o,o)=13,6\mu\Omega\text{cm}$, $\alpha=2,7 \cdot 10^{-3}$, $K=44$) et de MALTER et LANGMUIR (49) ($\rho(o,o)=12,56\mu\Omega\text{cm}$, $\alpha=3 \cdot 10^{-3}$ entre 0 et 1900°C).

On peut donc considérer ces données comme très sûres.

Leur utilisation conduit à une méthode simple de mesure de la composition de la solution solide Ta-O, méthode qui devient très précieuse dans le cas où l'évaporation d'oxydes volatils ne peut pas être négligée (dans ce cas on peut généralement négliger l'augmentation de la résistance électrique due à la perte de métal devant celle due à la dissolution d'oxygène dans le métal).

IV-312 - Variation de la résistance due à la formation de l'oxyde Ta_2O_5

A la température ordinaire la conductivité électrique de l'oxyde Ta_2O_5 est négligeable devant celle du métal. Si on fait l'hypo-

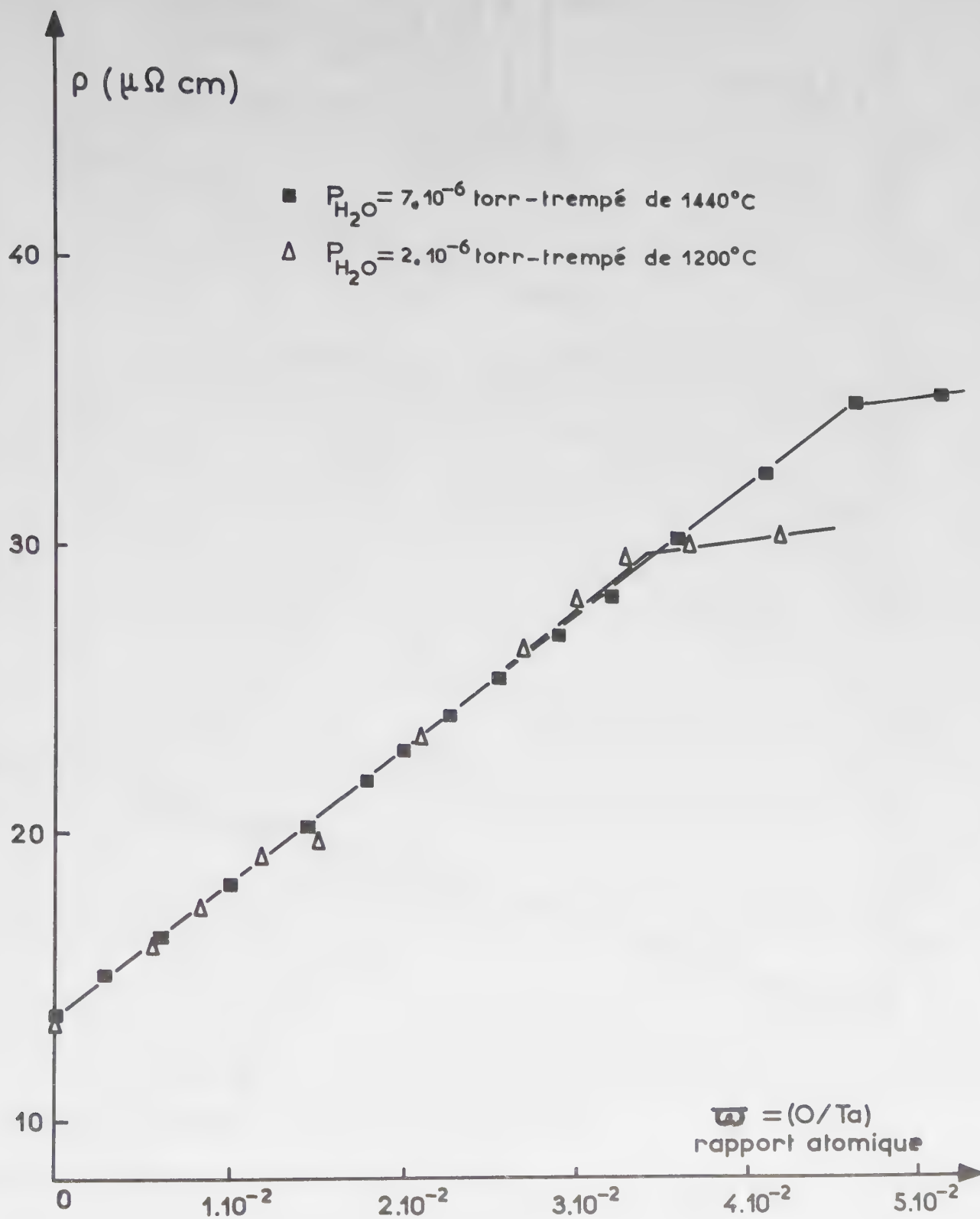


Fig IV,9: Variation de la résistivité électrique en fonction de la quantité d'oxygène dissous.

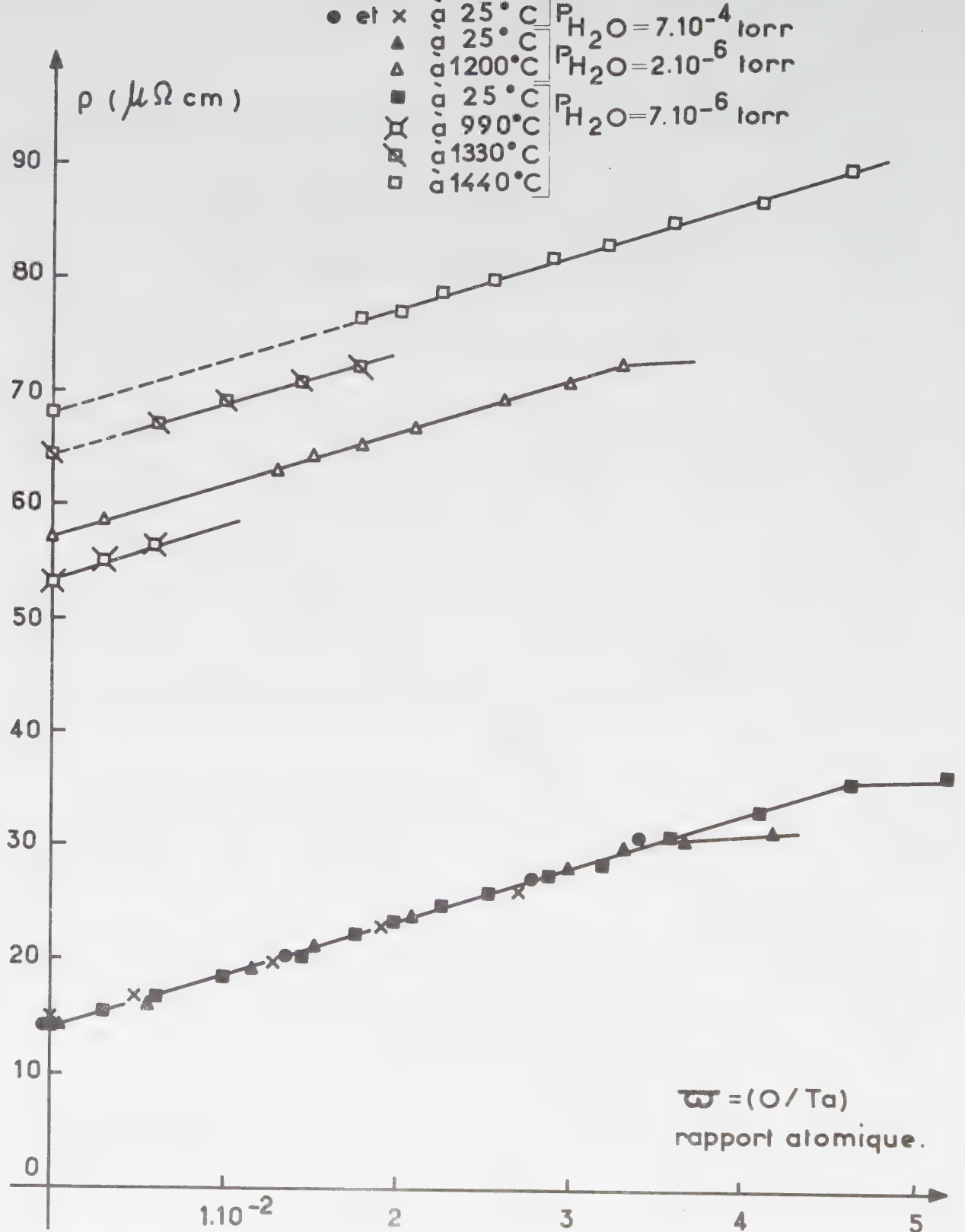


Fig. IV 10 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la quantité d'oxygène dissous et de la température.

thèse que l'oxyde croît en couche uniforme à la surface du métal saturé en oxygène dissous, on peut calculer la résistance du ruban en fonction du taux d'oxydation. Le résultat de ce calcul est représenté sur les figures IV,11 et 12. On remarque que le début de la formation de l'oxyde se traduit par une augmentation très lente de la résistance qui succède à l'augmentation très rapide due à la dissolution de l'oxygène dans le métal. La cassure très nette présentée par la courbe $R=f(\omega)$ permet donc de déterminer simplement la limite de solubilité de l'oxygène dans le métal.

Les valeurs que nous avons ainsi trouvées sont en bon accord avec les données récentes (8,21,31) déterminées par d'autres techniques (cf fig. IV,1). GEBHARDT et al. qui utilisaient déjà cette méthode (4) ont trouvé des résultats sensiblement différents, mais ils utilisaient des échantillons beaucoup plus massifs que les nôtres (fils de 0,8 mm de diamètre) et des pressions beaucoup plus fortes (2.10^{-2} torr d'oxygène) si bien que de l'oxyde commençait à se former en surface avant que le métal soit saturé en oxygène dissous.

Nous venons de voir que la mesure de la résistance électrique est un moyen commode de détermination de la composition de la solution solide Ta-O et de la limite de solubilité de l'oxygène dans le tantale.

Il s'avère par contre que la mesure de la résistance électrique d'un ruban partiellement converti en oxyde ne permet pas de déterminer avec précision le taux d'oxydation de l'échantillon ni la formule stoechiométrique de l'oxyde formé. On voit en effet que, dès que de l'oxyde se forme, les courbes expérimentales (fig. IV,11 et 12) s'écartent nettement de la courbe théorique prévue en supposant que l'oxyde croît en couche uniforme parallèle à la surface.

L'aspect micrographique des coupes pratiquées dans des rubans partiellement oxydés (cf micro IV,11) montre d'ailleurs que cette hypothèse est loin d'être vérifiée et qu'il serait plus réaliste de faire appel à un modèle plus élaboré.

P. LE GOFF et C. PROST (104) ont dressé l'inventaire des divers modèles géométriques utilisables pour représenter la texture des systèmes diphasés. Ils ont proposé un modèle général, constitué d'un réseau régulier de cavernes interconnectées par des pores et éventuellement par des fentes (appelé CAPOFE). Si on compare nos résultats expérimentaux avec les différents types de courbes englobés par ce modèle général, on constate :

- une forte ressemblance avec les résultats relatifs à des empilements de grains creux (anneaux de Raschig) ou de paillettes ;

- une différence notable avec le cas idéal de la réticulation isotrope de pores, qui était le plus simple des modèles plausibles.

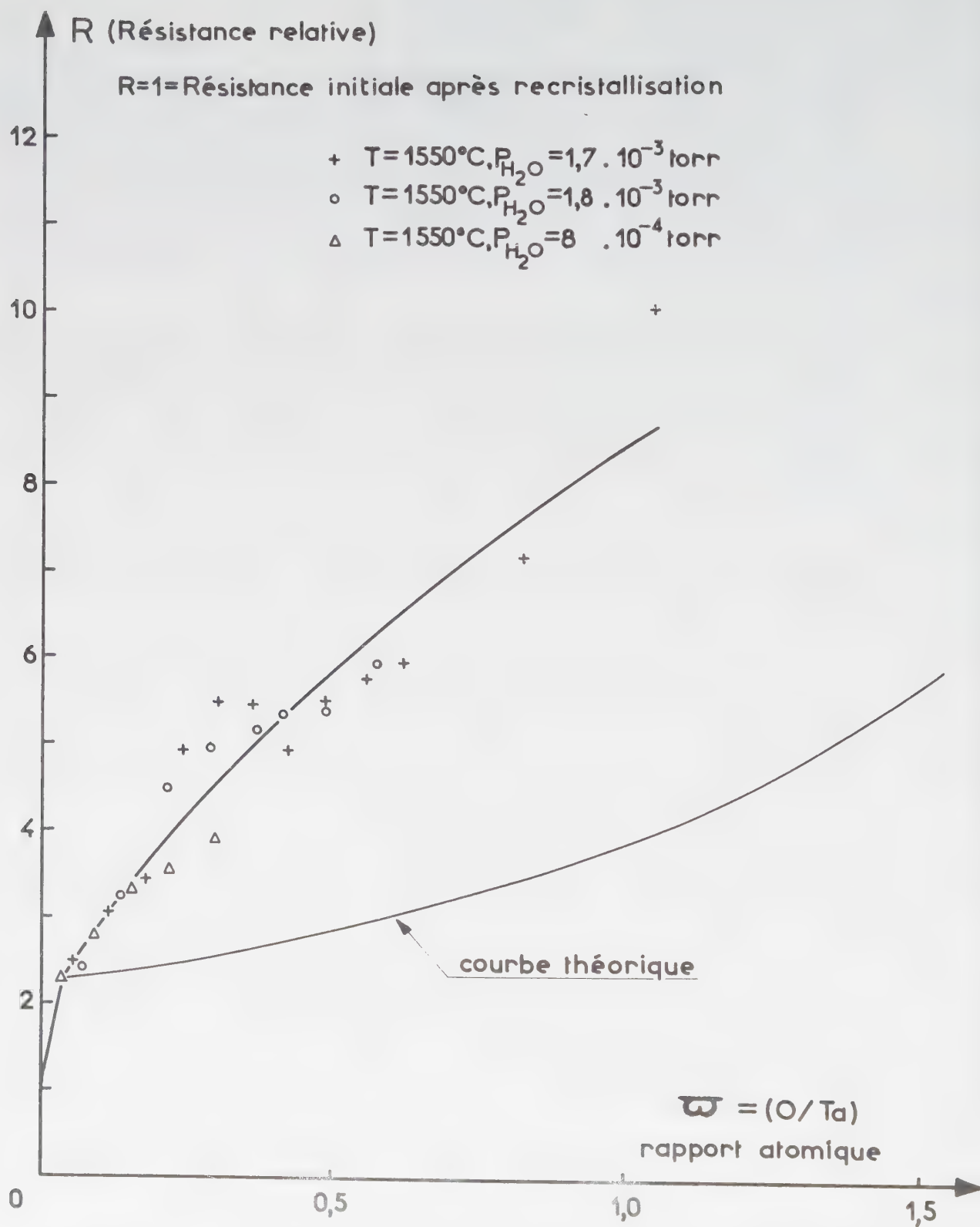


Fig.IV,11: Variation de la résistance électrique avec le degré d'oxydation.

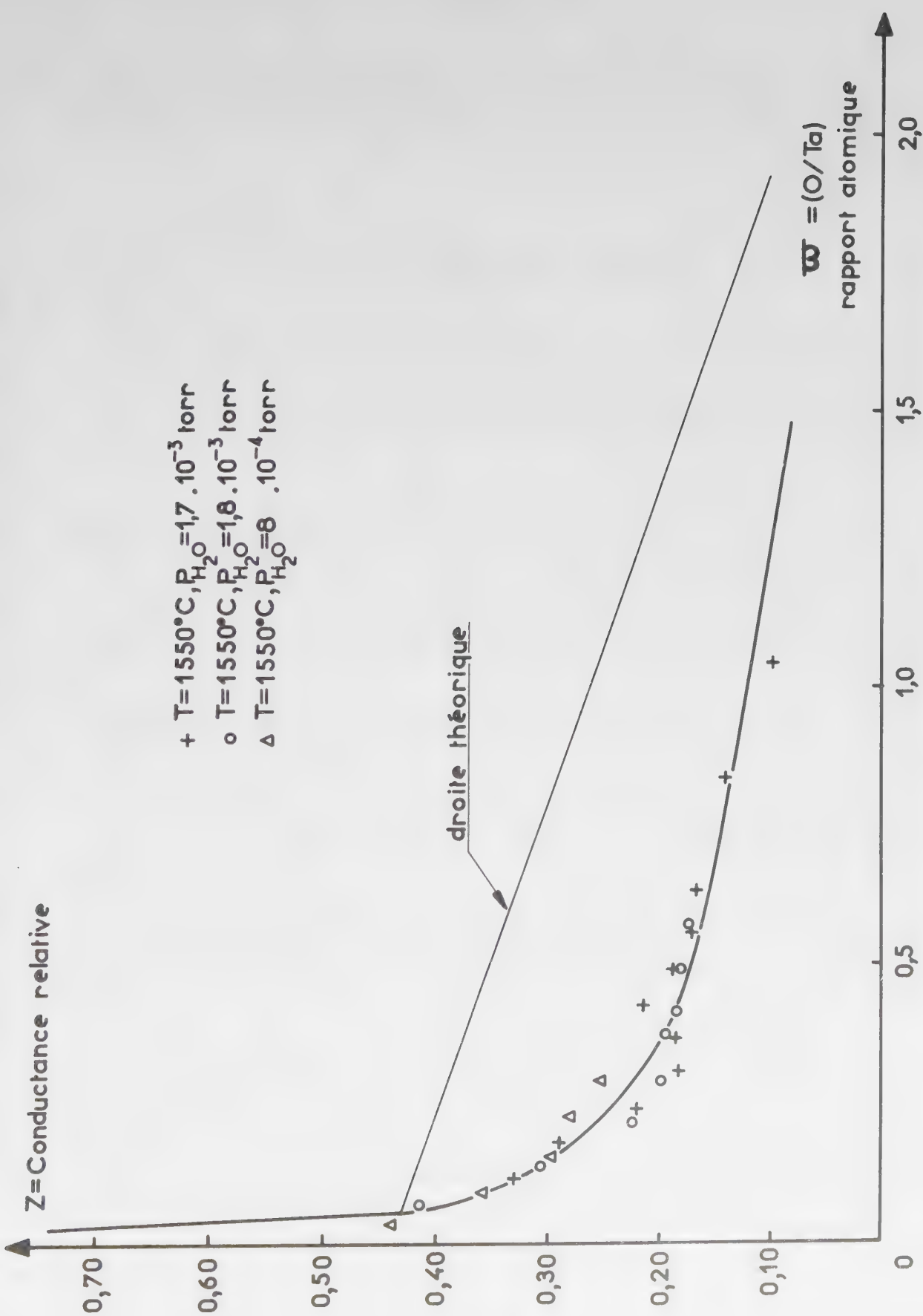


Fig. IV, 12: Variation de la conductance relative Z avec le degré d'oxydation.

Pour rendre compte de notre courbe expérimentale (IV,12) il nous faudrait donc choisir un modèle dépendant d'au moins deux paramètres: un "CAPO" isotrope par exemple (CAverne de diamètre x interconnectées par des Pores de diamètre y).

IV-32 - RADIANCE

IV-321 - Variation de la radiance due à la dissolution de l'oxygène dans le métal

Généralement le pouvoir émissif d'un métal est peu affecté par les gaz dissous (73). Le tantale semble suivre cette règle. Une légère augmentation de la radiance énergétique est cependant observée (14 %) lorsqu'on dissout progressivement de l'oxygène dans le métal. Cette variation est très certainement due à l'augmentation de rugosité de la surface due au phénomène de striation (cf. IV,33).

IV-322 - Radiance de l'oxyde Ta₂O₅

- L'oxyde α Ta₂O₅ obtenu en oxydant le tantale sous très forte pression d'oxygène est blanc (56), si au contraire cet oxyde est obtenu par oxydation à très faible pression il est noir. On voit donc que le pouvoir émissif de cet oxyde est très sensible à la teneur en oxygène. Dans nos conditions expérimentales, l'oxyde qui se forme a toujours la teneur minimale en oxygène, il est noir et possède donc un pouvoir émissif élevé.

E. GEBHARDT a mesuré le pouvoir émissif total de l'oxyde Ta₂O₅ à plusieurs températures (6). Ses résultats sont comparés aux nôtres dans le tableau IV,5. Il ne faut pas trop s'étonner de la discordance de ces résultats, puisque comme nous l'avons déjà annoncé, cette propriété est très sensible au mode de préparation de l'échantillon (or E. GEBHARDT (6) a préparé ses échantillons par oxydation à 900°C sous 2.10^{-2} torr d'oxygène).

De plus il nous paraît difficile de mesurer ϵ_t avec précision par la méthode très indirecte utilisée par E. GEBHARDT : la dispersion des résultats de cet auteur nous confirme dans notre opinion. Nous avons préféré calculer ϵ_t en appliquant le plus simplement possible la loi de KIRCHHOFF :

$$R = \sigma \cdot \epsilon_t \cdot T^4$$

La radiance $R(W/cm^2)$ est mesurée en fonction de la température de brillance. Comme le pouvoir émissif monochromatique ϵ_λ est certainement compris entre 0,6 et 1 et comme les températures utilisées sont assez basses, l'incertitude sur la correction de pouvoir émissif ne devrait pas pouvoir entraîner une erreur relative sur la valeur calculée de T supérieure à 3 % dans le cas le plus défavorable (ce qui donne tout de même pour ϵ_t une incertitude relative de 12 % environ).

TABLEAU IV,5

Pouvoir émissif total de l'oxyde Ta_2O_5

Température °C	840	950	1050	1110	1180	1240	1300	1360	1420	1470
ϵ_t selon (6)			0,67	0,61	0,66	0,59			0,98	
Variété d'oxyde selon (6)			β	β	β	β			α	
Variété d'oxyde observée par nous	α^*	α^*	α^*	α^*	α^*	α^*	α	α	α	α
ϵ_t nos résultats	0,40	0,41	0,45	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47	0,47	0,48
ϵ_t de Ta selon (49)	0,145	0,155	0,165	0,171	0,179	0,185	0,191	0,198	0,205	0,208

* La transformation $\alpha Ta_2O_5 \rightarrow \beta Ta_2O_5$ ne se produit que très lentement quand le ruban initialement recouvert de αTa_2O_5 est maintenu à une température où βTa_2O_5 est la variété stable d'oxyde.

- Nous avons également mesuré, à l'ambiante, le rapport entre le pouvoir réflecteur du métal recristallisé et celui de l'oxyde au moyen d'un microscope métallographique muni d'un filtre rouge ($\lambda=0,66$) et d'une cellule photoélectrique. De la valeur de ce rapport ($1,7 \pm 0,2$) nous pouvons déduire la valeur du pouvoir émissif monochromatique de l'oxyde à l'ambiante $\epsilon_\lambda=0,7 \pm 0,05$.

- Nous avons fait figurer dans le tableau IV,5, à titre de comparaison, les valeurs du pouvoir émissif total du métal afin de bien mettre en évidence la différence considérable entre la radiance du métal et celle de son oxyde.

- Remarque : Cette différence est fort gênante quand l'échantillon est chauffé par effet Joule. Nous avons vu en effet que la formation d'une mince couche superficielle d'oxyde ne s'accompagne pas d'une variation importante de résistance électrique. Or pour maintenir constante la température de l'échantillon, il faudrait que, dès qu'un germe d'oxyde se forme en un point de la surface du ruban, la puissance électrique dissipée dans cette partie du ruban soit multipliée par un facteur 2,5 environ. Nos échantillons ont donc une fâcheuse tendance à devenir hétérogènes au moment où l'on atteint la limite de solubilité de l'oxygène dans le métal: les premières plages oxydées deviennent plus froides que le reste du ruban. Pour minimiser les inconvénients résultant de ce phénomène tout en continuant à opérer sous très faible pression de vapeur d'eau, on peut franchir le seuil critique en opérant de la façon suivante :

- commencer par dissoudre à une température élevée une quantité d'oxygène légèrement inférieure à la solubilité limite ;

- diminuer brusquement la température afin que de l'oxyde précipite à partir de la solution solide qui est sursaturée à cette nouvelle température. On obtient alors un grand nombre de petits germes uniformément répartis sur toute la surface. Il ne reste plus qu'à les faire croître à température constante jusqu'à ce qu'ils recouvrent totalement la surface.

IV-33 - OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES

IV-331 - Phénomènes de striation de la surface de la solution solide Ta-O

A haute température ($T \geq 1200^{\circ}\text{C}$), sous faible pression de vapeur d'eau ($\sim 10^{-5}$ torr) il faut quelques heures pour saturer le ruban en oxygène dissous.

Au cours d'un tel traitement la surface du métal subit un bouleversement important (photos IV,1 à OV,4) alors que sous bon vide ($\leq 10^{-7}$ torr) le même traitement thermique ne modifie pas l'aspect superficiel du métal recristallisé. Nous avons pu constater également que l'oxygène a la même influence que la vapeur d'eau sur le profil d'équilibre superficiel du métal. Il s'agit donc indiscutablement d'un phénomène de striation dû à la chimisorption de l'oxygène à la surface du tantale. Dans notre cas, comme dans celui du Zirconium étudié par RENUCCI (92,93), il est pratiquement impossible de se placer dans des conditions où le phénomène soit réversible. Il s'agit bien cependant du même phénomène que celui étudié par BENARD et al. (94 à 98).

Nous avons toujours observé qu'au départ la striation n'apparaît que sur quelques grains qui sont en train de grossir rapidement et qui finissent souvent par occuper toute la largeur du ruban. Le phénomène de croissance accélérée des grains induit par la dissolution de l'oxygène indique qu'en fait les joints des grains obtenus après recristallisation secondaire devaient être ancrés par des impuretés que l'oxygène permet d'éliminer sous forme d'oxydes volatils (CO notamment). Le type de striation obtenu dans un domaine est donc essentiellement fonction de l'orientation du grain initiateur.

Contrairement à certains auteurs (99,100) nous n'avons observé aucune corrélation entre l'orientation des facettes obtenues et le sens de passage du courant dans l'échantillon.

IV-332 - Interprétation des figures de striation

TRACY (101) a étudié l'influence de la chimisorption de l'oxygène sur le profil d'équilibre du tungstène. Il a montré que seule la face la plus dense $\{110\}$ est stable en présence d'oxygène. Les faces



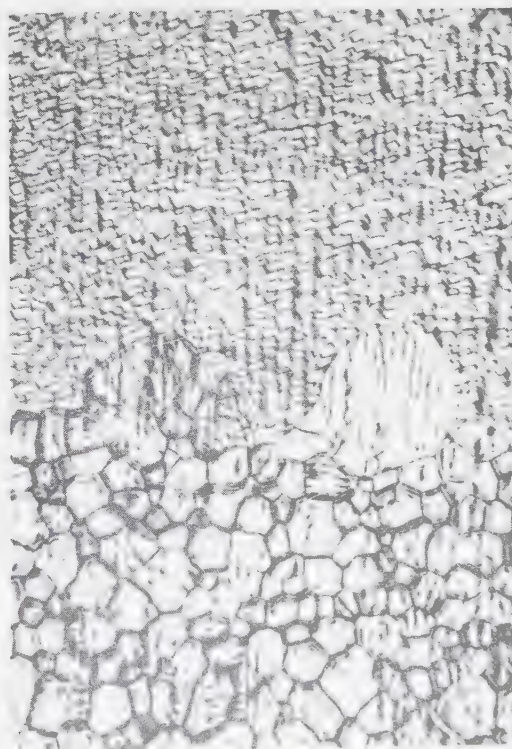
IV.1 - (x 650)



IV.2 - (x 650)



IV.3 - (x 650)



IV.4 - (x 130)

$\{100\}$, $\{112\}$ et $\{111\}$ se facettent rapidement (6 minutes de chauffage à 630°C suffisent) en dégageant des faces $\{110\}$. On pouvait s'attendre à ce qu'il en soit de même dans le cas du tantale qui possède la même structure cubique centrée que le tungstène. Ne possédant pas les moyens techniques permettant la vérification directe de cette hypothèse, nous avons eu recours à un artifice pour déterminer l'orientation des facettes.

En effet, comme il est montré plus loin (V,22) il est possible de faire croître des germes de carbure sur la surface striée d'une solution solide Ta-O-C (photos V,1 et 2). Or les germes ainsi obtenus ont la forme en Y caractéristique des germes épitaxiaux qui se développent sur les faces $\{110\}$ (selon l'interprétation donnée précédemment (III,332) des photos III,1 à 4 et III,9). Ceci nous permet donc de montrer que la surface striée présente bien des faces $\{110\}$. N'ayant pas observé de striation du tantale par le carbone, nous admettons que la striation de la solution solide Ta-O-C est identique à celle de Ta-O.

La figure IV,13 montre les formes typiques théoriquement prévisibles pour des facettes constituées uniquement de plans $\{110\}$ dans le cas de surfaces initiales vicinales de $\{110\}$ (fig. IV,13(a) et (b) à rapprocher des photos IV,1 et V,1 et 2), et dans le cas de surfaces initiales très nettement différentes de $\{110\}$ (fig. IV,13(c) et (d) à rapprocher des photos IV,2 à 4). On voit que la ressemblance avec les diverses figures de striation observées est satisfaisante.

Il est normal que la striation commence à être visible d'abord sur les grains donnant naissance à des facettes du type (c) ou (d) (fig. IV,13) pour deux raisons :

- ces figures présentent un contraste favorable pour l'observation au microscope métallographique ;
- les surfaces les moins stables doivent se reconstruire plus rapidement que les surfaces vicinales de $\{110\}$.

Le tableau IV,6 permet de confronter rapidement nos hypothèses aux observations recueillies et montre la cohérence de notre interprétation.

En résumé, la chimisorption de l'oxygène sur le tantale polycristallin s'accompagne de trois phénomènes superficiels importants :

- décoration des joints (photo IV,2) (la présence de bourrelets symétriques est la preuve d'un mécanisme de striation par diffusion superficielle ; dans le cas d'un mécanisme par évaporation-condensation, les joints de grains sont dépourvus de saillies) (97) ;
- dégagement des faces $\{110\}$ sur les grains d'orientation différente de $\{110\}$ et vicinales ;
- réarrangement des surfaces vicinales de $\{110\}$ par coalescence de marches, mécanisme postulé par G. PIQUARD (103).

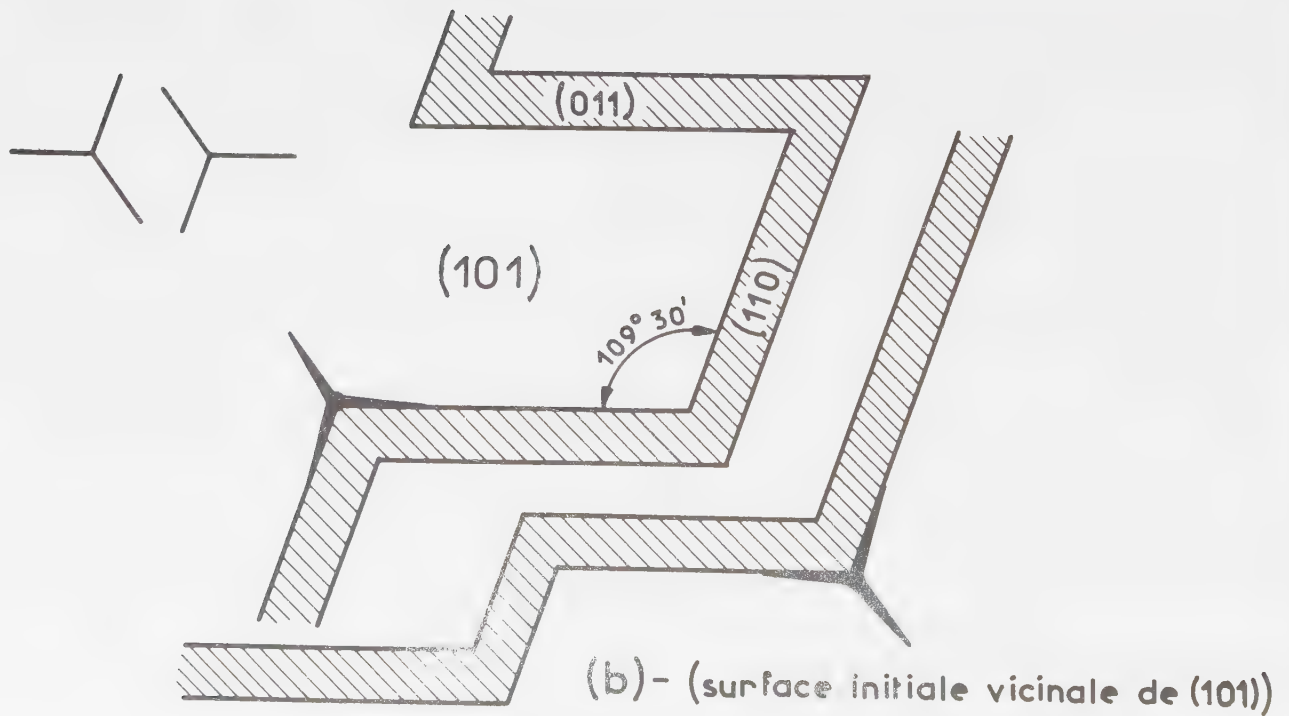
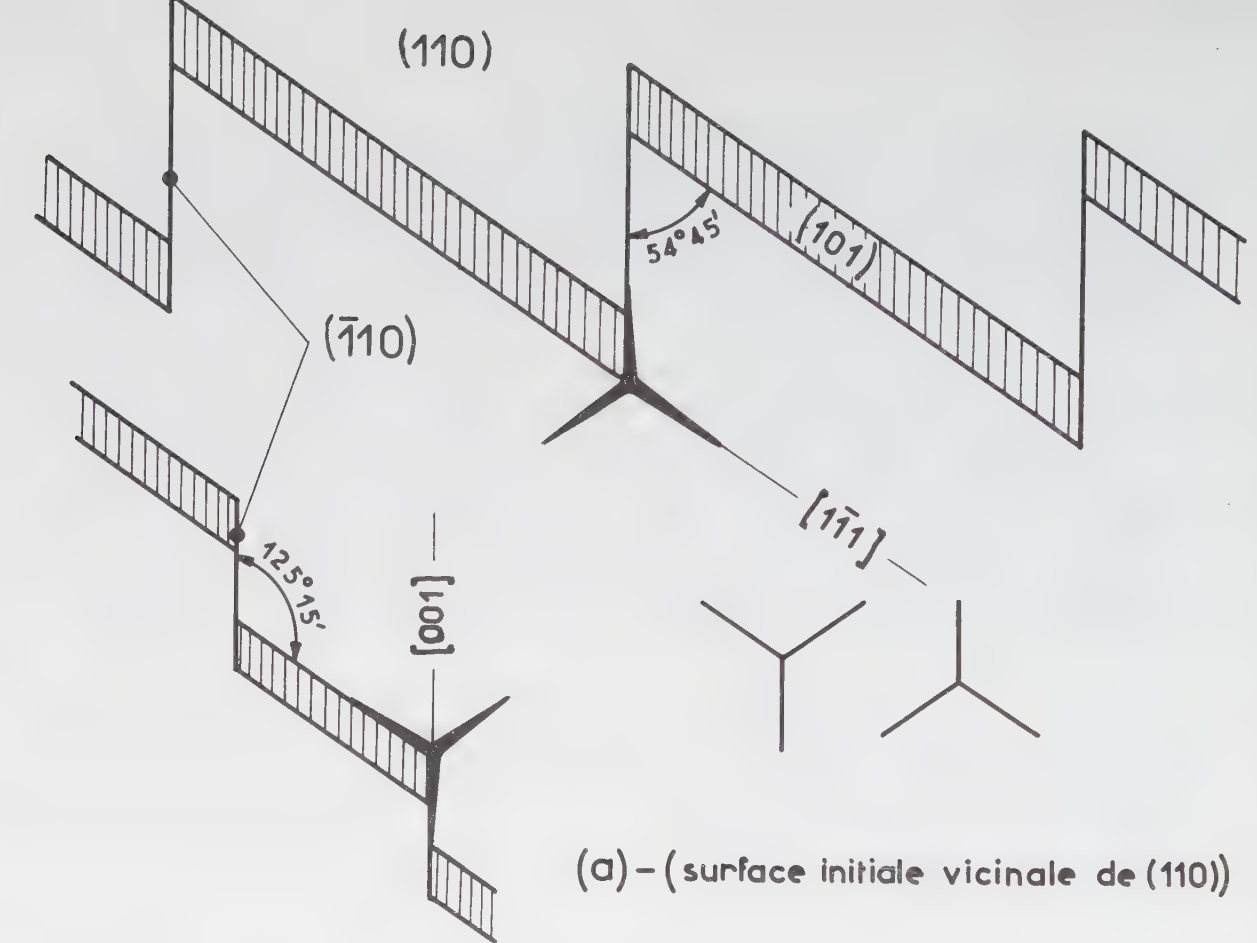
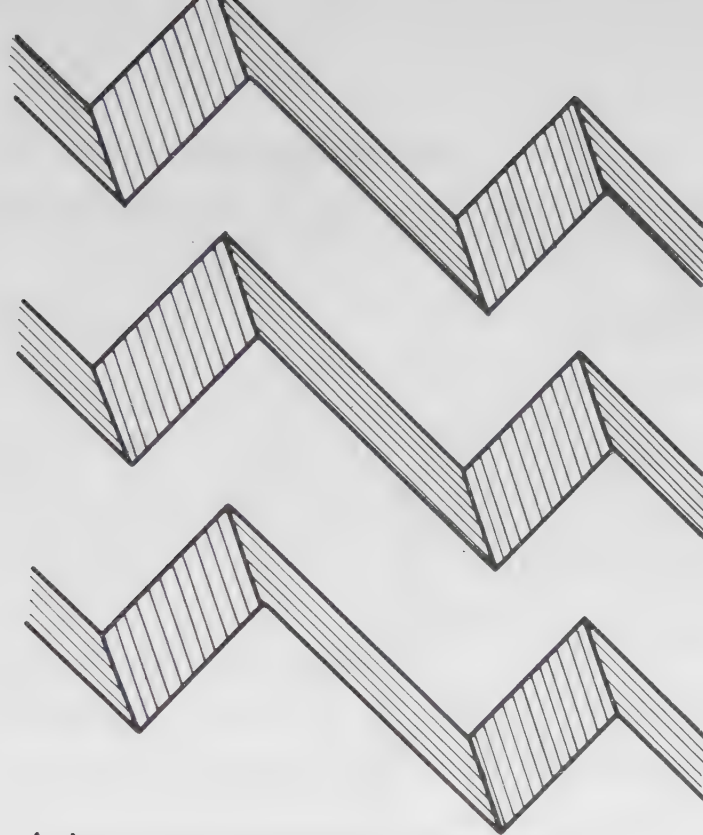
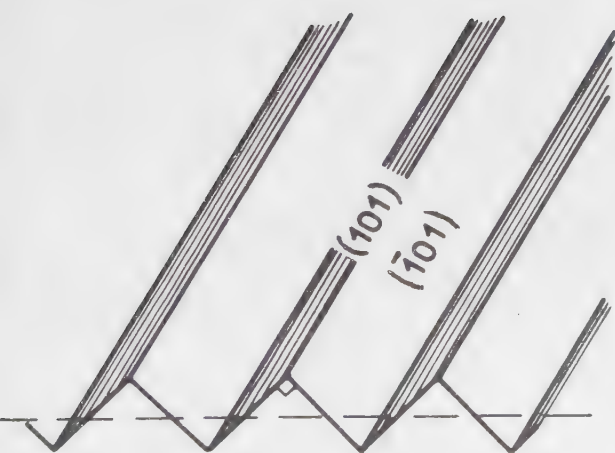


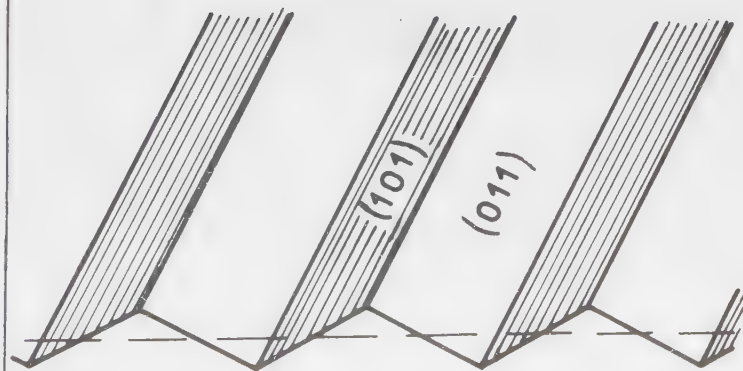
Fig.IV,13: Géométrie des facettes constituées uniquement de plans $\{110\}$ et orientations correspondantes des germes de carbure.



(c) Surface initiale quelconque.



Surface initiale (100)



Surface initiale (112)

(d) Cas particuliers.

Fig.IV,13: Figures de striation obtenues à partir de surfaces initiales non vicinales des $\{110\}$.

TABLEAU IV,6

Confrontation des hypothèses et des observations concernant la structure superficielle du tantale

Hypothèses	Observations	Compatible	
		OUI	NON
1 A L'état de recristallisation normalisé, <u>la plupart</u> des grains présentent une face {110} ou presque (vicinale).	Bibliographie : DRECHSLER (102)	+	
	Texture visible aux rayons X	+	
2 Il y a germination préférentielle du carbure sur les faces {110}.	<u>La plupart</u> des grains portent des germes de carbure très semblables et dont la forme suggère bien que la surface est une face {110}	++	
	<u>Les rares</u> grains sans germe de carbure seraient ceux présentant une face très différente de {110}	++	
3 Le plan {110} est le seul stable en présence d'oxygène.	Les germes de carbure observés sur surface striée sont en accord avec les hypothèses 2 et 3	++	
	<u>La plupart</u> des grains initiaux ne se strient pas visiblement	++	
	<u>Quelques</u> grains singuliers se strient et subissent une croissance accélérée	++	
	La forme des stries est en accord avec l'hypothèse 3	+	
	Bibliographie : TRACY (101) a trouvé que dans le cas de W l'hypothèse 3 est vérifiée	+	

IV-333 - Germination et croissance de l'oxyde

Les observations métallographiques de la germination et de la croissance de l'oxyde faites par KOFSTAD (19 à 21) couvrent un domaine de température et de pression bien plus vaste que celui auquel nous nous sommes intéressés.

Comme lui, nous avons constaté qu'à haute température et sous faible pression des germes isolés d'oxyde tendent à croître en volume sans recouvrir complètement la surface du métal. Cette tendance est d'ailleurs favorisée par le mode de chauffage de l'échantillon (cf IV,322) et par le fait que pour la vapeur d'eau le rendement de décomposition par choc sur l'oxyde est plus grand que celui sur le métal passivé.

Nous avons également noté une germination préférentielle de l'oxyde aux joints de grains (photos IV,5 à 8) qui est d'autant plus accentuée que la pression est plus faible.

La densité des germes d'oxyde varie de grain en grain, elle est donc liée à l'orientation cristallographique de la surface.

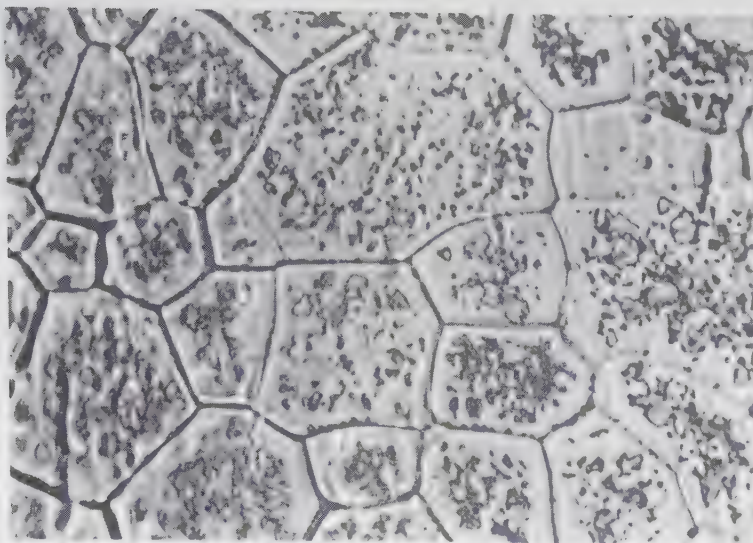
Par contre les germes sont équiaxes et ne présentent aucune forme géométrique définie : l'observation micrographique des germes d'oxyde ne fournit donc aucun renseignement sur la nature des facettes de la surface striée. (Les germes de sous-oxyde obtenus à plus basse température présentent au contraire des formes et des orientations particulières (19,41,53)).

IV-334 - Variation de l'aspect de l'oxyde en fonction de son épaisseur

Sous très faible épaisseur l'oxyde est transparent. Un germe d'épaisseur inférieure à quelques 10^{-2} micron est très difficile à déceler en éclairage normal : seul un fin liseré noir indique le bord du germe. (Pour observer finement l'apparition des premiers germes d'oxyde il faut employer de la lumière polarisée : les germes d'oxydes apparaissent alors comme des points brillants sur fond noir). Lorsque l'oxyde atteint une épaisseur de quelques 10^{-1} micron il apparaît sous des couleurs très vives dues à un phénomène d'interférence lumineuse (lames minces). La couleur varie assez rapidement en fonction de l'épaisseur suivant une progression connue sous le nom d'échelle des teintes de Newton (interférences à centre noir dans notre cas). Si nous connaissons l'indice de réfraction n de l'oxyde, l'utilisation de cette échelle permettrait de mesurer l'épaisseur de l'oxyde avec une assez bonne précision. (Nous avons pris $n=2$ pour estimer l'épaisseur de certaines couches d'oxyde et contrôler ainsi sommairement notre bilan de matière).

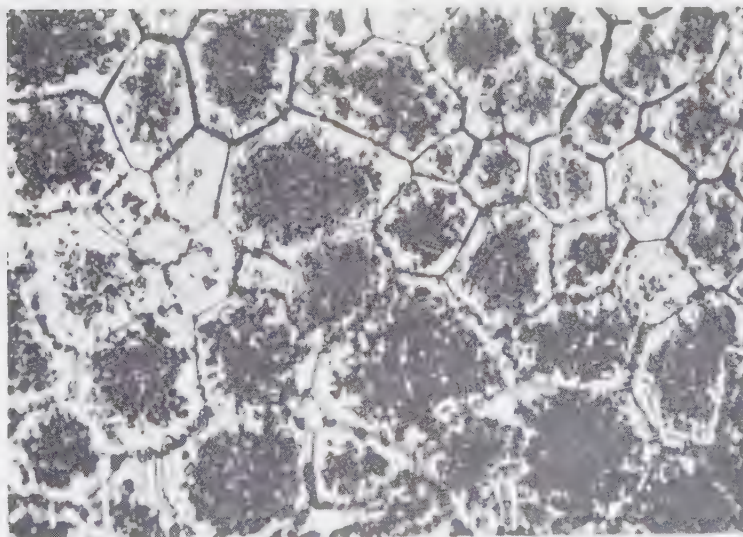
Au-delà de 0,3 micron la couche d'oxyde n'est pratiquement plus transparente. L'oxyde apparaît alors sous sa véritable couleur : il est noir (oxyde sous-stoechiométrique).

Germination et croissance de l'oxyde



IV.5 - (x 420)

Echantillon oxydé à 1100°C sous $2 \cdot 10^{-4}$ torr de vapeur d'eau pendant 4 heures. L'épaisseur d'oxyde atteint 0,1 μm par endroit ; pourtant le degré de recouvrement en oxyde ($\beta \text{Ta}_2\text{O}_5$) est encore faible



IV.6 - (x 260)

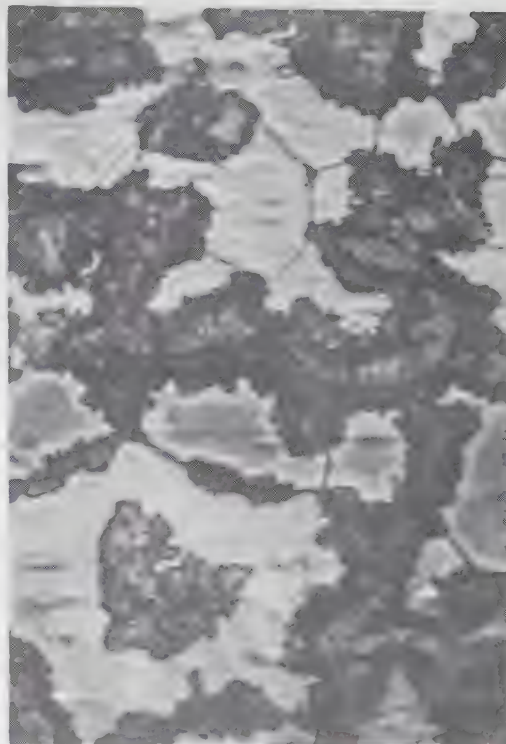
Même échantillon au bout de 5 heures d'oxydation dans les mêmes conditions. L'épaisseur d'oxyde dépasse 0,3 μm par endroit, une fraction importante de la surface du métal est encore nue.

Germination et croissance de l'oxyde α Ta₂O₅
 Ruban oxydé à 1500°C sous 10⁻³ torr de vapeur d'eau



IV. 7 - (x 420)

$$\varpi = 3,4 \cdot 10^{-2}$$



IV.8 - (x 420)

$$\varpi = 5,6 \cdot 10^{-2}$$



IV.9 - (x 420)

$$\varpi = 11,7 \cdot 10^{-2}$$



IV.10 - (x 420)

$$\varpi = 14,1 \cdot 10^{-2}$$

Surface entièrement recouverte d'oxyde.

IV-335 - Variation de l'aspect de l'oxyde en fonction de la température

Sachant que l'oxyde Ta_2O_5 est polymorphe, nous avons cherché à observer métallographiquement la transformation de la variété α (stable à haute température) en la variété β : pour cela nous avons diminué progressivement la température de l'échantillon depuis $1400^\circ C$ jusqu'à $700^\circ C$. Aucune modification de l'aspect de surface n'a pu être décelée. L'échantillon a ensuite été analysé aux rayons X : l'oxyde avait conservé la structure αTa_2O_5 .

Lorsque nous avons préparé de l'oxyde βTa_2O_5 (oxydation pratiquée à $1100^\circ C$ sous 2.10^{-4} torr de vapeur d'eau) celui-ci présentait exactement le même aspect (photos IV,5 et IV,6) que la variété α (photos IV,7 à IV,10).

IV-336 - Coupes

Nous avons pratiqué quelques coupes dans des rubans partiellement oxydés. On rencontre les mêmes difficultés que pour les échantillons carburés. La mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde est très imprécise et ne permet qu'une vérification qualitative du bilan de matière.

Ces coupes ont cependant le mérite de montrer l'importance de l'oxydation préférentielle des joints de grains (photo IV,11) : on voit en effet que les joints sont garnis jusqu'au coeur du ruban d'une couche d'oxyde d'épaisseur comparable à celle de la couche superficielle.

IV-34 - ANALYSE AUX RAYONS X DES PRODUITS FORMES

IV-341 - Mode opératoire

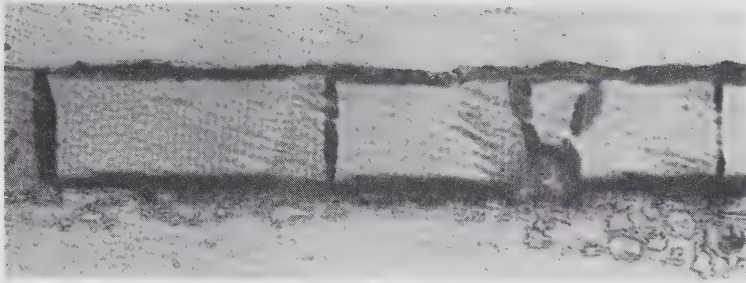
Un morceau de ruban à analyser est collé sur une fine tige de verre placée au centre d'une chambre de Debye-Scheerer et animée d'un mouvement de rotation complète sur elle-même.

Les clichés ainsi obtenus sont moins beaux que ceux obtenus en réduisant l'échantillon en poudre, mais notre méthode présente les deux avantages suivants :

- elle renseigne sur la texture de l'échantillon ;
- elle accroît les chances de déceler les phases superficielles présentes à l'état de traces seulement.

IV-342 - Texture du ruban de tantale

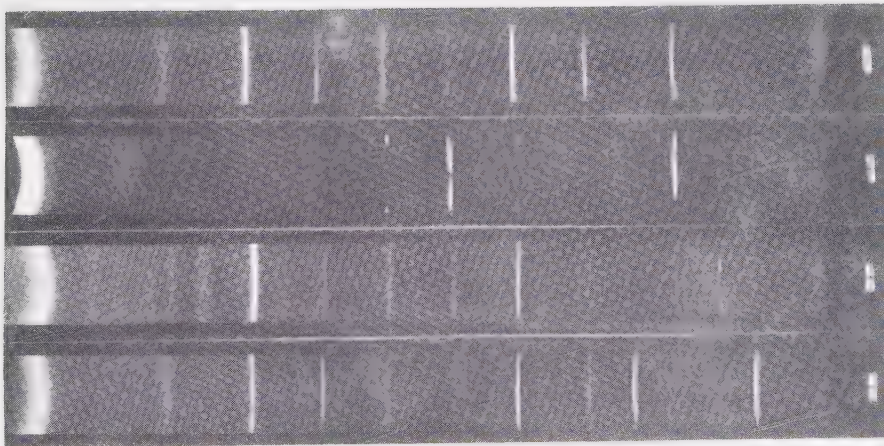
Le ruban brut ne semble pas présenter une texture marquée : les intensités relatives des raies observées (IV,12) sont en bon accord avec celles données par la littérature (Fichier ASTM).



IV.11 -

Coupe d'un ruban partiellement oxydé (x 500)
montrant la pénétration de l'oxyde le long
des joints de grains

CLICHES DE RAYONS X



IV.12 -

IV.13 -

IV.14 -

IV.15 -

IV.12 - Cliché de Ta pur (ruban brut)

IV.13 - Cliché d'une solution solide Ta-O (présentant une texture)

IV.14 - Cliché de Ta + α Ta₂O₅

IV.15 - Cliché de Ta + β Ta₂O₅

(Raie Cu. K α - Chambre R = $\frac{240}{2\pi}$ mm)

Par contre le ruban recristallisé présente habituellement une texture assez forte qui se manifeste sur nos clichés (IV,13) par :

- le renforcement des raies (110), (220), (330) ;
- l'affaiblissement des raies (211), (310), (321) ;
- la disparition ou presque des raies (200), (222), (400).

Ces observations sont en accord avec l'hypothèse faite précédemment (hypothèse 1, tableau IV,6) que la plupart des grains du métal recristallisé présentent une surface vicinale de {110}.

IV-343 - Solution solide Ta-O

L'oxygène dissous provoque une dilatation de la maille du métal. La précision de nos mesures ne permet pas de vérifier si cette dilatation est proportionnelle à la concentration d'oxygène dissous (6).

Cette dilatation s'accompagne aussi d'une distorsion de la maille qui perd la symétrie cubique : on constate (IV,13) un élargissement de toutes les raies du spectre et même un dédoublement des raies (330) et (411) (raies qui sont confondues pour une maille cubique centrée parfaite).

IV-344 - Sous-oxydes de tantale

Nous nous sommes efforcés de ne pratiquer que des oxydations à température suffisamment élevée pour que les divers sous-oxydes (cf IV,1.12) ne puissent pas se former (19).

Effectivement nous n'avons jamais observé sur nos clichés de raie pouvant être attribuée à un sous-oxyde.

IV-345 - Oxyde Ta₂O₅

L'analyse aux rayons X est pour nous le seul moyen d'identifier la variété d'oxyde (α ou β Ta₂O₅) obtenue en fonction des conditions opératoires.

Les rubans oxydés sous 2.10^{-3} torr de vapeur d'eau entre 950 et 1200°C (cliché IV,15) ne contenaient que la variété de basse température : β Ta₂O₅ (20,35,46).

Les rubans oxydés à une température supérieure à 1300°C (cliché IV,14) ne contenaient que la variété de haute température : α Ta₂O₅ (20,35,36).

Chauffé sous vide à 1300°C, ou plus, de l'oxyde β Ta₂O₅ se transforme rapidement en α Ta₂O₅. Mais la réaction inverse ne semble pas se produire quand α Ta₂O₅ est chauffé sous vide à une température inférieure à 1200°C.

Nous n'avons donc pas pu déterminer avec précision la température de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

Il semblerait d'ailleurs que cette température varie avec la composition de l'oxyde ou la pression de l'agent oxydant (20,26).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. FROMM, H. JEHN - Vacuum 19, 191-7 (1969)
- 2 E. GEBHARDT, H. PREISENDANZ - Z. Metallkde Bd 46 (1955) H8, 560
- 3 E. GEBHARDT, H.D. SEGHEZZI - Z. Metallkde Bd 48 (1957) H8, 430
- 4 E. GEBHARDT, H.D. SEGHEZZI - Z. Metallkde Bd 48 (1957) H9, 503 et 694
- 5 E. GEBHARDT, H.D. SEGHEZZI - Z. Metallkde Bd 50 (1959) H5, 248
- 6 E. GEBHARDT, H.E. SEGHEZZI - Z. Metallkde Bd 50 (1959) H9, 521
- 7 E. GEBHARDT, E. FROMM, D. JAKOB - Z. Metallkde Bd 55 (1964) H8, 432
- 8 D.A. VAUGHAN - Trans. AIME 221, 285-94 (1961)
- 9 W.M. ALBRECHT, W.D. KLOPP et al. - Trans. AIME 221, 110 (1961)
- 10 R.W. POWERS, M.V. DOYLE - J. Appl. Phys. 30 (1959) 514
- 11 R.W. POWERS, M.V. DOYLE - Acta Met 4 (1956) 233
- 12 C.Y. ANG - Acta Met 1 (1953) 123
- 13 J.N. ONG Jr - Trans. AIME 224 (1962) 991
- 14 E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW - J. Electrochem. Soc. 96 (1949) 364
- 15 J. NIEBUHR - J. Less. Com. Met. 10 (1966) 312
- 16 G.L. MILLER - "Tantalum and Niobium" Butterworths Scientific Publ.
p. 602, ed 1959
- 17 P. KOFSTAD - J. Inst. Met. 90 (1961-62) 253
- 18 P. KOFSTAD - J. Less. Com. Met. 3 (1961) 89
- 19 P. KOFSTAD - J. Less. Com. Met. 5 (1963) 477
- 20 P. KOFSTAD - J. Less. Com. Met. 5 (1963) 158
- 21 P. KOFSTAD - J. Less. Com. Met. 7 (1964) 241
- 22 P. KOFSTAD - J. Electrochem Soc. 110 (1963) 491
- 23 P. KOFSTAD - J. Inst. Met. 91 (1962-63) 209

- 24 P. KOFSTAD - Colloque CNRS, Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux, Paris, 1963, p. 17 (texte identique à réf. 19)
- 25 P. KOFSTAD - High temperature oxidation of metals, J. Wiley (1966)
- 26 A. REISMAN, F. HOLTZBERG et al. - J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 4514
- 27 S. LAGERGREN, A. MAGNELLI - Acta Chem. Scand. 6 (1952) 444
- 28 W.L. WORELL et al. - J. Phys. Chem. 68 (1964) 952
- 29 H. SCHAFER, A. DURKOP, M. JORI - Z. Anorg. Allgem. Chem. 275 (1954) 19
- 30 R.L. GIBBY - Ph. D. thesis Battelle-Northwest Lab. Richland, Washington (1964)
- 31 E. FROMM, H. JEHN - Z. Metallkde 58 (1967) 61
- 32 E. FROMM - Z. Metallkde 57 (1966) 477 et 540
- 33 F. DEGREVE, J. DROWART - A.T.B. Metallurgie 6 (1966) 115
- 34 J. DROWART - ASTM Mass Spectrometry Symposium, Paris (1964)
- 35 TERA0 - Japan J. Appl. Phys. 6 (1967) 21
- 36 MOSER, SCHWEITZ - Min. Petrogr. Mitt. 45, 35-101 (1965)
- 37 N. SCHONBERG - Acta Chem. Scand. 8 (1954) 240
- 38 R.S. WASILEWSKI - J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1001
- 39 SIMANOV, LAPITSKII - Vestnik Moskov Univ 9 (1954) (9), 109
- 40 M. KILPATRICK, S.K. LOTT - J. Less Com. Met. 8 (1965) 299
- 41 L.M. ADELSBERG et al. - Trans. AIME 236 (1966) 1363
239 (1967) 490
- 42 M. ANDREWS - J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 1845
- 43 E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW - Trans AIME 188 (1950) 586
- 44 J.T. WABER et al. - J. Chem. Phys. 20 (1952) 734
- 45 J.T. WABER et al. - J. Electrochem Soc. 99 (1952) 121
- 46 R.C. PETERSON et al. - Trans AIME 200 (1954) 1038
- 47 J.P. BAUR et al. - J. Electrochem Soc. 102 (1955) 490
- 48 P. KOFSTAD - J. Electrochem Soc. 109 (1962) 776
- 49 L. MALTER, D.B. LANGMUIR - Phys. Rev. 55 (1939) 743
- 50 E. FROMM - J. Less Com. Met. 14 (1968) 113
- 51 R. BAKISH - J. Electrochem Soc. 105 (1958) 71 et 574
- 52 R.E. PAWEL et al. - J. Electrochem Soc. 107 (1960) 956
- 53 R.E. PAWEL et al. - Acta Met. 10 (1962) 149

- 54 J.V. CATHCART, R. BAKISH - J. Electrochem Soc. 107 (1960) 668
- 55 M.G. COWGILL, J. STRINGER - J. Less Com. Met. 2 (1960) 233
- 56 J. STRINGER - J. Less Com. Met. 12 (1967) 301
- 57 J. STRINGER - J. Electrochem Soc. 114 (1967) 428
- 58 J. STRINGER - J. Less Com. Met. 11 (1966) 111
- 59 J. STRINGER - J. Less Com. Met. 16 (1968) 55
- 60 H. BASSECHES - J. Electrochem Soc. 109 (1962) 475
- 61 M.G. COWGILL - J. Inst. of Met. (1963) 220
- 62 R.P.H. GASSER et T.F. PATTESON - Vacuum 14 (1964) 141
- 63 R.P.H. GASSER et R. THWAITES - Trans Farad Soc. 61 (1965) 2036
- 64 J.E. BOGGIO, H.E. FARNSWORTH - Surf. Science 3 (1965) 62
- 65 S. STEEB, J. RENNER - J. Less Com. Met. 9 (1965) 181
- 66 S. STEEB, J. RENNER - J. Less Com. Met. 10 (1966) 246
- 67 E.G. ZUBLER - J. Electrochem Soc. 110 (1963) 1072
- 68 S. NAKAMURA - J. Appl. Phys. 36-11 (1965) 3634
- 69 R.A. PASTERNAK, R. GIBSON - Acta Met. 13 (1965) 1031
- 70 L. DAVIGNON - C.R. Acad Sci. Paris T262 (c) (1966) 1321
- 71 G. HORZ - Z. Metallkde 59 (1968) (I).141, (II).181, (III).283
- 72 L.H. ROVNER, A. DROWART, F. DEGREVE, J. DROWART - Final Sci. Report
A.F. 61 (052) 700 (1967)
- 73 R.A. PASTERNAK, B. EVANS - Z. Metallkde 58 (1967) 61
- 74 D.L. FEHRS, R.E. STICKNEY - Surf. Sci. 8 (1967) 267
- 75 E. FROMM, O. HEINKEL - Z. Metakklde 58 (1967) 807
- 76 P. KOFSTAD - Mémoires Scient. Rev. Met. LXII 15 mai 1965
- 77 M. KOBERLE - Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart, 1960
- 78 M.G. INGRHAM et al. - J. Chem. Phys. 27 (1959) 569
- 79 G. BRAUER, H. MULLER - Mem. Sect. Chim. Minerale Paris (1958) 63
- 80 G. BRAUER et al.-J. Less Com. Met. 4 (1962) 533
- 81 G. BRAUER et al. - Hochschmelzende Metalle, Plansee Proc. 3rd Seminar,
Reutte-Tyrol, 1958, Metallwerk Plansee AG, Reutte,
Tyrol (1959) 257
- 82 N. NORMAN - J. Less Com. Met. 4 (1962) 52 et 124
- 83 N. SCHONVERG - Acta Chem. Scand. 8 (1954) 240
- 84 A.V. LAPITSKII et al. - Zh. Neorg. Khim. 2 (1957) 80

- 85 H. SCHAFER, G. BREIL - Z. Anorg. Allgem. Chemie 267 (1952) 265
- 86 M. HOCH, M.R. MATHUR - J. Am. Ceram.Soc. 45 (1962) 373
- 87 G.V. SAMSONOV - Ukr. Khim. Zhur 23 (1957) 287
- 88 W.J. KRAMERS, J.R. SMITH - Trans Brit. Ceram.Soc. 56 (1957) 590
- 89 E.I. KRYLOV - Zh. Neorg. Khim. 3 (1958) 1487
- 90 G. EHRLICH - J. Phys. Chem. Solids 1 (1956) 3
- 91 J. WACH et P. LE GOFF - à paraître
- 92 L. RENUCCI, J.P. LANGERON - J. Nucl. Mat. 23 (1967) 79
- 93 L. RENUCCI - Ann. Chim. t 3 (1968) 425
- 94 J. BENARD - Acta Met. 9, 520 (1961)
- 95 J. MOREAU, J. BENARD - Acta Met. 10, 247 (1962)
- 96 F. CABANE, J. OUDAR, J. BENARD - Acta Met. 10, 901 (1962)
- 97 J. BENARD, J. OUDAR - Coll. Internat. du CNRS n° 152 "Adsorption et Croissance Cristalline", Nancy (1965)
- 98 J. BENARD - L'oxydation des métaux, Gauthiers-Villars, Paris (1962)
- 99 D.B. LANGMUIR - Phys. Rev. 89 (1953) 911
- 100 G.M. NEUMANN, W. HIRSCHWALD, I.N. STRANSKI - Z. Metallkde 57 (1966) 11-836
- 101 J.C. TRACY, J.M. BLAKELY - Surf. Science 13 (1968) 313
- 102 M. DRECHSLER, H. LIEPACK - Coll. Internat. du CNRS n° 152 "Adsorption et Croissance Cristalline", Nancy (1965)
- 103 G. PIQUARD - Thèse CNAM (1971) Paris
- 104 P. LE GOFF et C. PROST - Génie Chimique, vol. 95 n° 1 (1966) 1

CINQUIEME PARTIE

ETUDE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DU PENTANE

PAR LA VAPEUR D'EAU A LA SURFACE DU TANTALE

ET DE SES COMPOSES Ta_2O_5 et TaC

RESUME

L'étude comparative de l'oxydation catalytique du pentane par la vapeur d'eau et par l'oxygène à la surface du tantale nous a permis de généraliser le modèle proposé précédemment (IV,222). Elle confirme l'existence de deux types de sites d'adsorption à la surface du tantale et montre que la passivation de la surface due à l'oxygène chimisorbé est très sélective : à peine marquée pour l'oxygène, plus importante pour la vapeur d'eau, la passivation est presque totale pour le pentane.

Le rendement de décomposition du pentane à la surface de l'oxyde $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ (sous-stoechiométrique) est inférieur à la sensibilité de nos appareils ($< 10^{-4}$). Il semblerait par contre que ce rendement soit mesurable à la surface de la variété $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Des trois solides étudiés, seul le carbure TaC permet d'obtenir un régime d'oxydation catalytique du pentane par la vapeur d'eau qui soit à la fois très rapide et durable.

PLAN

INTRODUCTION

V-1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

V-2 - OXYDATION CATALYTIQUE DU PENTANE SUR LE TANTALE

V-3 - OXYDATION CATALYTIQUE DU PENTANE SUR OXYDE Ta₂O₅

V-4 - OXYDATION CATALYTIQUE DU PENTANE SUR LE CARBURE TaC

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'oxydation catalytique des hydrocarbures offre de nombreuses applications industrielles d'un intérêt économique certain. Aussi, depuis longtemps déjà (DAVY:1817) (1), de très nombreuses recherches ont donné naissance à une multitude de brevets et comptes-rendus de réactions industrielles visant à :

- améliorer la sécurité dans les mines grisouteuses (1,2),
- produire des composés oxygénés de valeur comme alcools, aldehydes, acides organiques, ... (3 à 10),
- produire le mélange de CO et H₂ utilisé pour les synthèses Fischer-Tropsch (11,12),
- produire le mélange de N₂ et H₂ nécessaire à la synthèse de l'ammoniac,
- brûler complètement les gaz d'échappement des automobiles (13 à 15),
- brûler complètement les dépôts de graisse dans les fours de cuisinières,
- etc...

Les catalyseurs utilisés dans ces réactions sont des métaux de transition (Pt, Pd, Ag, Au, Ni) (2,3,11,16) ou des oxydes (Co₃O₄, NiO, MnO₃, CuO, etc...) (13,17 à 20) ou le plus souvent des mélanges d'oxydes (19,21,22). Les carbures sont très peu employés : les raisons de cette disgrâce sont assez obscures.

Les réactions industrielles sont le plus souvent étudiées à la pression atmosphérique et à des températures peu élevées, ce qui rend très complexe l'interprétation des résultats. Quelques auteurs ont cependant essayé de simplifier le problème en étudiant en régime de Knudsen les processus élémentaires de la réaction hétérogène à la surface de certains métaux. Nous allons résumer brièvement les résultats de ces derniers auteurs car il leur est accordé peu de place dans les nombreuses revues traitant de l'oxydation catalytique des hydrocarbures (23 à 28).

Nous exposerons ensuite nos résultats concernant la combustion catalytique du pentane et de la vapeur d'eau à la surface du tantale et de ses composés Ta₂O₅ et TaC.

I. LANGMUIR (29), étudiant l'oxydation de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur filament de platine, avait conclu que l'oxydation avait lieu par choc de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone sur l'oxygène chimisorbé.

W. DAVIES (30), étudiant l'oxydation du méthane sur platine, a le premier, émis l'hypothèse que l'oxygène et le méthane sont chimisorbés concurremment sur des sites semblables et que l'oxydation a lieu par réaction superficielle entre les deux espèces adsorbées.

P. LE GOFF (31) arrive à une conclusion semblable par l'étude de l'oxydation de l'acétylène et de l'acétaldehyde sur platine. Il met également en évidence un effet de contamination de la surface par le carbone, effet qui est confirmé par les résultats de D.J. FABIAN et A.J.B. ROBERTSON (32 à 34).

Par contre le carbone dissous dans le tungstène réagit rapidement avec l'oxygène chimisorbé ou la vapeur d'eau (35).

W.R. ROBERTS (36) et H.G. LINTZ, A. PENTENERO et P. LE GOFF (37) ont montré que les chocs hydrocarbure-oxygène adsorbé étaient efficaces et que l'oxydation de l'hydrocarbure n'a lieu que si une fraction de la surface du métal (Pt, Rh) est exempte d'oxygène adsorbé.

M. KORNMAN (38) a récemment prouvé que l'inhibition par l'oxygène de l'adsorption de l'éthane sur rhénium et sur platine est uniquement fonction de l'équilibre adsorption-désorption de l'oxygène à la surface.

Enfin R. DUCROS et P. LE GOFF (39 à 43) ont élaboré un modèle qui leur a permis de rendre compte des résultats obtenus sur tungstène et sur rhénium et qui semble pouvoir être généralisé à bien des cas de réaction hétérogène de deux gaz quelconques sur une surface quelconque. Ce modèle contient deux hypothèses fondamentales :

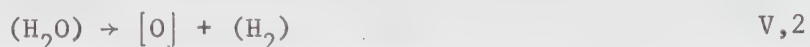
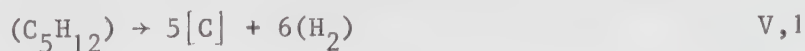
- La réaction superficielle d'oxydation se fait uniquement entre carbone et oxygène adsorbés sur des sites voisins.

- La chimisorption de l'hydrocarbure comme celle de l'oxygène se fait uniquement par choc sur la fraction de surface nue, c'est à dire la fraction de surface qui n'est contaminée ni par le carbone, ni par l'oxygène.

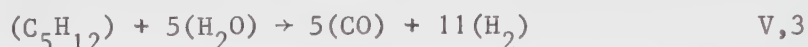
Nos expériences vont nous permettre de tester la généralité de ce modèle et de tenter de donner une interprétation physique aux paramètres θ_i introduits dans le modèle mathématique, démarche entreprise pour la première fois par J. WACH (44) pour interpréter les valeurs absolues des termes préexponentiels du rendement de décomposition par choc d'un hydrocarbure sur métal et ses carbures, et que nous essayons d'étendre au cas de la réaction concomittante de deux gaz.

V-21 - PREVISIONS THERMODYNAMIQUES

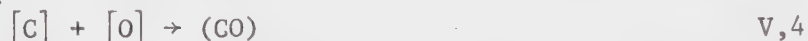
Nous avons vu précédemment que les deux gaz pris séparément ont chacun tendance à réagir presque irréversiblement avec le métal pur suivant les réactions (V,1) et (V,2) ci-dessous :



Pour que l'on puisse espérer que le tantale soit un bon catalyseur pour la réaction :



il faut que la pression d'équilibre de la réaction ci-dessous (V,4) soit importante :



En combinant les réactions n° 1, 2 et 3 données en annexe (tableau A (V,1)), on trouve pour la réaction (V,4) :

$$\Delta G_T^\circ = 83\,200 - 20,6\,T \text{ cal/mole}$$

D'où l'expression de la pression d'équilibre de CO :

$$\log P_{CO}^E = \log C_O + \log C_C + 4,48 - 18\,100/T \quad V,5$$

C_O et C_C désignent les concentrations en oxygène et en carbone dissous, exprimées en atomes %.

(Nous supposons la solution solide idéale, bien que E. FROMM (45) prétende qu'elle ne le serait pas). Si on néglige le déplacement de la limite de solubilité du carbone dans le tantale dû à la présence de l'oxygène dissous, la réaction 6 (tableau A (V,1)) permet de prévoir que la solution solide sera la seule phase solide stable tant que :

$$\log C_O = \log C_C \leq 2,78 - 5\,650/T \quad V,6$$

soit en reportant dans l'équation (V,5) :

$$\log P_{CO}^E \leq 10,04 - 29\,400/T \quad (P_{CO}^E \text{ en atm}) \quad V,7$$

$$\text{ou} \quad \log P_{CO}^E \leq 12,92 - 29\,400/T \quad (P_{CO}^E \text{ en torr})$$

Cette pression varie très rapidement avec la température (fig. V,1). Au-dessous de 1700 K il sera très difficile d'éviter la formation d'une quantité limitée de carbure par la réaction partielle :



(les données thermodynamiques ne sont pas assez précises pour permettre de discuter la nature du carbure formé : TaC ou Ta₂C).

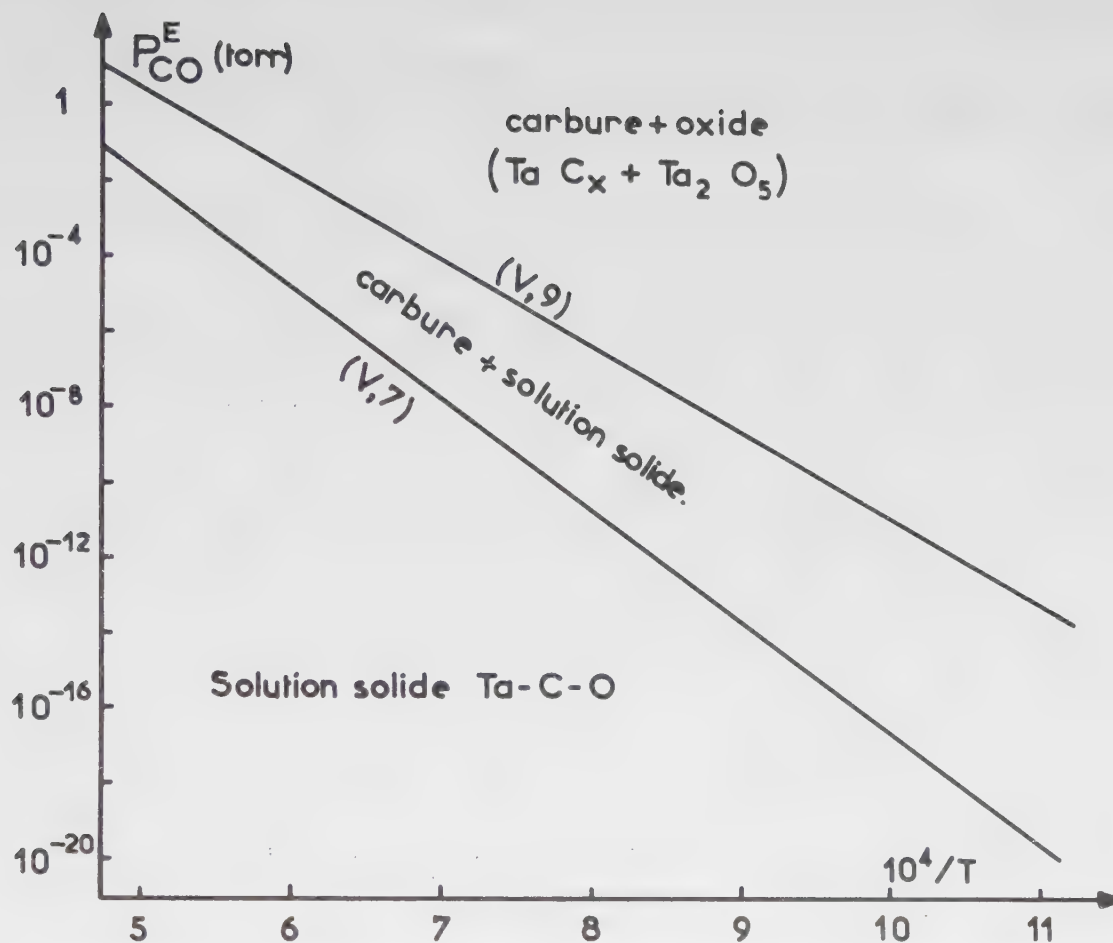


Fig.V,1: Domaines de stabilité des phases produites par la réaction du Tantale pur sur une atmosphère de CO pur.

Toutefois, si la pression de CO est inférieure à P_{CO}^I , un équilibre pourra s'établir entre la solution solide, un carbure et le gaz et la fraction de métal transformée en carbure restera faible (quelques %).

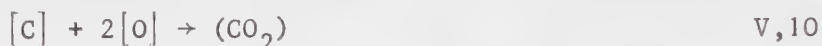
Si la pression de CO est supérieure à P_{CO}^I , il y aura au contraire disparition complète de la solution solide par la réaction totale :



Nous avons tracé sur la figure V,1 la variation approximative de la pression d'inversion P_{CO}^I de la réaction (V,9) en fonction de $1/T$.

Pour simplifier les calculs nous avons supposé jusqu'ici que le gaz était du CO pur et que le solide contenait autant de carbone que d'oxygène. Il est clair que la présence d'un excès de carbone ou d'oxygène dissous aurait pour effet de déplacer respectivement vers le bas ou vers le haut la droite qui représenterait la relation (V,5) sur la figure (V,1).

En comparant la réaction (V,4) et la réaction (V,10) :



on montre que quelle que soit la température la pression d'équilibre de CO_2 est négligeable devant celle de CO puisque on obtient :

$$\log \frac{P_{CO_2}^E}{P_{CO}^E} = -1,92 - 4700/T + \log C_O \quad V,11$$

Les calculs précédents montrent donc que ce n'est qu'à des températures très élevées que la réaction (V,3) pourra être catalysée par le tantale et que la vitesse de production de CO ne devient importante qu'à des températures où la vitesse d'évaporation de l'oxyde volatil TaO cesse elle aussi d'être négligeable.

Ce métal n'a donc aucune chance de convenir comme catalyseur industriel. L'étude de la réaction simultanée de la vapeur d'eau et du pentane à la surface d'un tel métal présente cependant un grand intérêt théorique.

V-22 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons observé les variations du rendement de combustion du pentane et de la vapeur d'eau et du pentane et de l'oxygène en présence d'un ruban de tantale porté à des températures comprises entre 1400 et 2200 K.

Nous n'avons pas pu faire une étude quantitative et exhaustive des phénomènes rencontrés pour les raisons suivantes :

- aux températures moyennes et sous les très faibles pressions imposées par l'usage du spectromètre de masse ($P \leq 10^{-5}$ torr) les phénomènes

transitoires rencontrés ont une durée prohibitive ;

- à très haute température ($T > 1800$ K) la vitesse d'évaporation de l'oxyde volatil TaO est importante et il devient impossible de faire un bilan de matière.

Néanmoins les résultats partiels obtenus nous ont permis de préciser le mode de contamination de la surface par l'oxygène et le carbone.

V-221 - Oxydation catalytique du pentane par la vapeur d'eau

Un ruban de tantale, recristallisé suivant le mode opératoire habituel, est chauffé en présence de vapeur d'eau ($7 \cdot 10^{-7}$ à $3 \cdot 10^{-6}$ torr) et de pentane ($2 \cdot 10^{-6}$ à $1 \cdot 10^{-5}$ torr). On mesure la vitesse de consommation de vapeur d'eau et de pentane et la vitesse de production de CO. On constate que :

- La variation, en fonction de la température et du temps, du rendement de décomposition par choc de la vapeur d'eau b_{H_2O} n'est pas significativement différente de celle observée en l'absence de pentane et décrite au chapitre IV. Le rendement b_{H_2O} ne semble pas varier quand on supprime le débit de pentane.

- Dès le départ le rendement de décomposition du pentane b_p est anormalement faible : il n'est même pas mesurable au-dessous de 1500 K, il est environ dix fois plus faible qu'en l'absence de vapeur d'eau à 1900 K. Quand on supprime le débit de vapeur d'eau, le rendement b_p ne reprend les valeurs élevées décrites au chapitre III qu'après une très longue période de décontamination progressive : par exemple, pour décontaminer un ruban dans lequel on avait préalablement dissous 3 at % d'oxygène, il a été nécessaire de le chauffer à 1800 K pendant 15 heures sous 10^{-3} torr de pentane, ce qui correspond à un rendement de choc moyen $b_p \approx 2 \cdot 10^{-5}$ du pentane sur la solution solide Ta-O.

(Le rendement de décomposition du pentane par choc sur une surface de tantale "passivée" par l'oxygène chimisorbé est tellement faible qu'il nous est impossible de dire si le peu de pentane qui arrive à réagir est complètement dissocié ou bien s'il y a dans ce cas formation d'un ou plusieurs produits de décomposition ou d'oxydation partielle).

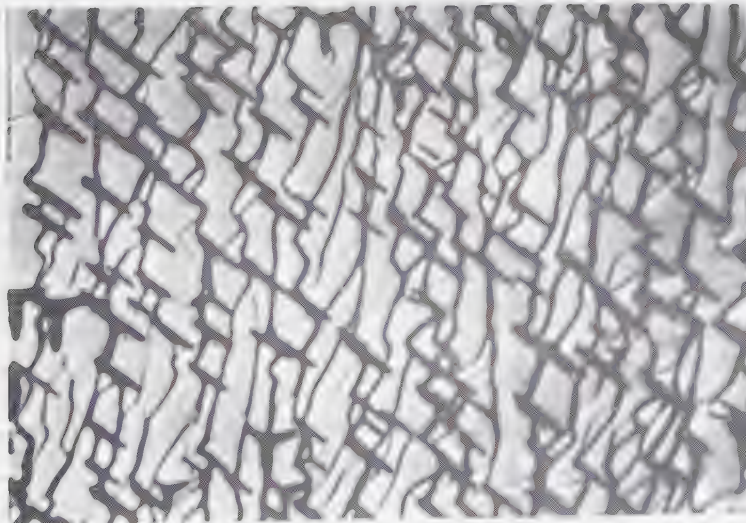
- La vitesse de production de CO est toujours faible et inférieure à celle prévue en supposant qu'il y a combustion complète de tout le carbone ou de tout l'oxygène produit par la décomposition du pentane ou de la vapeur d'eau. Le ruban fixe donc simultanément du carbone et de l'oxygène. Quand on supprime les débits de vapeur d'eau ou de pentane, la vitesse de production de CO ne tend vers zéro qu'après des temps très longs, ce qui montre bien que le ruban avait dissous du carbone et de l'oxygène. A la longue, la dissolution de carbone et d'oxygène conduit (micrographies V,1 et V,2) d'une part à la formation de germes de carbure

- PLANCHE V.1 -

Germes de carbure se développant sur la
surface striée d'une solution solide Ta-0-C
(saturée en Carbone dissous)



V.1 - (x 130)



V.2 - (x 650)

identiques à ceux observés précédemment en l'absence d'oxygène (cf III,33) sans striation apparente par le carbone chimisorbé, d'autre part au développement d'une striation de la surface de la solution solide tout à fait semblable à celle provoquée par l'oxygène seul et décrite précédemment (IV,33).

V-222 - Oxydation catalytique du pentane par l'oxygène

Si on reprend les manipulations en remplaçant la vapeur d'eau par de l'oxygène on n'observe pas de changement en ce qui concerne le rendement de décomposition du pentane ou la vitesse de production de CO.

Par certains aspects, le comportement de l'oxygène n'est pas sans rappeler celui de la vapeur d'eau :

- l'oxygène s'avère tout aussi efficace que la vapeur d'eau pour inhiber la décomposition du pentane ;

- le rendement de disparition par choc de l'oxygène b_{O_2} décroît et tend vers une valeur limite b_f quand la teneur en oxygène de la solution solide augmente.

La différence essentielle est que $b_f \neq 8.10^{-4}$ pour la vapeur d'eau, tandis que dans le cas de l'oxygène b_f est nettement plus grand et augmente avec la température suivant la relation approximative :

$$b_f \neq 0,2 \exp (- E/RT) \quad \text{avec } E \neq 3 \text{ kcal/mole}$$

Il en résulte une disproportion considérable entre les rendements de disparition par choc b_{O_2} et b_p de l'oxygène et du pentane réagissant simultanément sur une même surface : b_{O_2} est couramment plus de mille fois plus grand que b_p . Il est impossible de mesurer simultanément et avec une bonne précision des rendements aussi différents.

V-23 - DISCUSSION

V-231 - Généralisation du modèle

Ces résultats confirment que l'oxygène chimisorbé à la surface du tantale a un effet passivant. Ils montrent de plus que cette passivation est très sélective : à peine marquée pour l'oxygène, elle est déjà très importante pour la vapeur d'eau et tend vers la passivation totale pour le pentane.

Le modèle proposé (IV,222) pour interpréter les variations du rendement de décomposition de la vapeur d'eau sur une surface de tantale peut être étendu au cas de la réaction simultanée de plusieurs gaz. Ce modèle s'avère tout à fait compatible avec les phénomènes observés. En effet, les hypothèses "généralisées" deviennent :

(H'₁) La vitesse de diffusion dans la solution solide est grande devant la vitesse d'absorption des éléments O, C, etc... Le gradient de concentration dans la solution solide est donc négligeable.

(H'₂) Il ne se forme pas de nouvelle phase tridimensionnelle (oxyde, carbure, etc...) à la surface ou dans la masse du ruban.

(H'₃) La vitesse de désorption des éléments O, C, etc... (H excepté) sous forme atomique, moléculaire ou d'oxydes volatils (TaO, CO, etc...) est négligeable dans nos conditions de température et de pression. D'après nos mesures et les données bibliographiques (45 à 49) cette approximation est raisonnable au-dessous de 1800 K.

(H'₄) La surface est en équilibre avec le métal sous-jacent.

(H'₅) La molécule de pentane se chimisorbe par un atome de carbone sur un site avec libération immédiate de l'hydrogène.

(H''₅) La chimisorption dissociative de la vapeur d'eau ou de l'oxygène demande deux sites adjacents (50 à 55).

(H'₆) La probabilité de collage d'une molécule frappant un site occupé est nulle (quel que soit l'occupant !).

(H'₇) Il existe à la surface deux types de sites d'adsorption faisant intervenir des énergies de liaison différentes. Nous désignerons par A et B ces deux types de sites et par θ_A et θ_B les fractions respectives des sites qui sont occupés pour une température et une composition fixées de la solution solide.

Le rendement de décomposition par choc de la molécule gazeuse i (C_5H_{12} , H_2O , O_2 , etc...) sera donc égal à :

$$b_i = k_{A,i} (1-\theta_A)^{n_i} + k_{B,i} (1-\theta_B)^{m_i} \quad V,12$$

avec n_i , $m_i = 1$ ou 2 selon le gaz considéré.
(n_i et m_i ne sont pas forcément égaux).

(H'₈) Comme précédemment nous supposerons que θ_B reste négligeable devant l'unité quelle que soit la composition de la solution solide tandis que θ_A tend rapidement vers un quand la concentration en oxygène dissous augmente.

Les résultats obtenus en faisant réagir le pentane seul sur le métal pur (III,22) semblent indiquer que θ_A et θ_B restent très faibles si la solution solide ne contient que du carbone.

Le degré de contamination de la surface sera donc encore déterminé par l'équilibre entre l'oxygène chimisorbé sur les sites A et l'oxygène dissous qui se traduit par la relation :

$$(1 - \theta_A) \neq \frac{1}{1 + K_A \omega} \quad V,13$$

Ce qui conduit à l'expression simplifiée du rendement de décomposition par choc sur la surface :

$$b_i = \frac{k_{A,i}}{(1 + K_{A\omega})^{n_i}} + k_{B,i} \quad V,14$$

Les relations V,14 permettent de rendre compte de nos résultats si on donne à $k_{A,i}$ et $k_{B,i}$ les valeurs du tableau (V,1) et à K_A les mêmes valeurs que précédemment (IV,22).

TABLEAU V,1

Valeurs des coefficients $k_{A,i}$ et $k_{B,i}$ (définis par la relation V,14) pour les trois gaz étudiés

Gaz	O ₂	H ₂ O	C ₅ H ₁₂
$k_{A,i}$	*0,7	0,6	0,7 exp (-5/RT)
$k_{B,i}$	*0,2 exp (-3/RT)	1,5.10 ⁻³ à 1260 K 2,5.10 ⁻⁴ à 1480 K K _B <10 ⁻⁴ si T>1500K	~ 10 ⁻⁵

* Ces valeurs ne sont que très approximatives, mais elles se comparent très favorablement à celles trouvées par R.A. PASTERNAK et B. EVANS (50) dans le cas de la réaction de l'oxygène sur le niobium.

On voit donc que les sites A chimisorbent très efficacement les trois gaz étudiés (O₂, H₂O, C₅H₁₂). Les différences entre les $k_{A,i}$ mesurés sont minimales et peu significatives. La faible énergie d'activation constatée dans le cas du pentane est peut-être due au fait que la fraction θ_A des sites contaminés par le carbone n'est pas tout à fait négligeable malgré les températures très élevées que nous avons utilisées pour ces mesures et malgré la très faible concentration en carbone dissous dans la solution solide. Elle peut également être due à une légère insuffisance du vide résiduel dans nos appareils et donc à une passivation résiduelle de la surface par l'oxygène (il y a toujours une légère remontée de la pression de CO (quelques 10⁻⁸ torr) quand le ruban est allumé à très haute température même sous ultra-vide).

Les sites B par contre, ont une action très sélective :

- ils permettent aussi une chimisorption peu activée de l'oxygène ($k_{B,O_2} \neq 0,2 \exp (-3/RT)$), très vraisemblablement dissociative ;

- ils ne permettent qu'une chimisorption non dissociative de la vapeur d'eau. La différence entre l'énergie de désorption χ d'une molécule d'eau à partir d'un site B et l'énergie d'activation V_M de la migration superficielle de la molécule d'eau chimisorbée sur une surface contaminée ($\theta_A \neq 1$) est suffisamment importante pour la contribution de ces sites soit encore mesurable à 1480 K*.

- ils semblent permettre aussi une chimisorption non dissociative du pentane, mais pour ce gaz la différence $\chi - V_M$ est trop faible pour qu'à haute température une molécule de pentane migrant sur la surface ait une chance appréciable de rencontrer un site actif (A) libre avant de se désorber.

V-232 - Comparaison avec les résultats d'autres auteurs

Malgré les hypothèses simplificatrices (H'_1 à H'_4 , H'_6 , H'_8) permises dans nos conditions expérimentales, l'introduction des hypothèses H''_5 , H'_5 et H'_7 conduit à des formules beaucoup plus complexes que celles obtenues par R. DUCROS et P. LE GOFF (43).

Le nombre de paramètres qu'il conviendrait d'introduire dans le cas le plus général de notre modèle nous a paru prohibitif, aussi n'avons-nous pas cherché à faire une discussion exhaustive du cas général.

Nous avons plutôt cherché à distinguer parmi les propriétés observées dans le cas du tantale celles qui lui sont particulières de celles qui sont communes à de nombreux métaux.

TABLEAU V,2

Tableau récapitulatif des hypothèses du modèle général

H'_1	le gradient de concentration est négligeable dans le solide
H'_2	il ne se forme pas de nouvelle phase tridimensionnelle
H'_3	désorptions de O_2 , O, CO, TaO, TaO ₂ négligeables
H'_4	la surface est en équilibre avec le volume du métal
H'_5	la chimisorption de C ₅ H ₁₂ n'exige qu'un seul site
H''_5	la chimisorption dissociative de H ₂ O ou O ₂ demande deux sites
H'_6	tout site occupé est complètement contaminé
H'_7	il existe deux types de sites (A et B)
H'_8	la fraction des sites B qui sont occupés est négligeable

* La chimisorption non dissociative de H₂O sur Ta peut être comparée à celle de CO sur W pour laquelle EHRLICH (56) trouve :

$$\chi - V_M = 35 \text{ kcal/mole}$$

V-2321 - Propriétés communes

- Notre modèle contient les deux hypothèses fondamentales de celui proposé par R. DUCROS et P. LE GOFF (39 à 43) (double contamination par l'oxygène et le carbone (ou composé hydrocarboné) chimisorbés) et déjà éprouvé dans de nombreux cas : oxydation du méthane, de l'éthane, de l'acétylène et de l'acétaldehyde sur platine (30 à 34, 36 à 38) ; oxydation de l'éthane et de l'éthylène sur rhénium (36 à 43) et sur tungstène (39 à 43).

On connaît peu d'exceptions à ces hypothèses générales (29,31).

- Notre modèle contient aussi toutes les hypothèses de celui proposé par R.A. PASTERNAK et B. EVANS (50) pour la réaction de l'oxygène sur le niobium. Les hypothèses simplificatrices H_1^1 à H_3^1 et H_8^1 (communes à ces deux modèles) sont évidemment très spécifiques, mais les hypothèses fondamentales H_4^1 à H_7^1 semblent assez générales.

En effet l'hypothèse H_4^1 sera automatiquement valable chaque fois que nous opérerons en régime réactionnel.

Les hypothèses H_5^1 et H_5^2 admises par de nombreux auteurs (44, 50 à 55) ne font pas l'unanimité mais ne nous paraissent pas incompatibles avec les résultats que R. DUCROS et P. LE GOFF (39 à 43) interprètent avec une hypothèse plus simple, mais ne conduisant qu'à un accord qualitatif entre les prévisions théoriques et les mesures effectuées.

De nombreuses études, utilisant des techniques variées telles que la désorption éclair (38,52 à 54,69,72), la réflexion d'un faisceau moléculaire (70,71), la microscopie de pointe (49,51) ou la diffraction des électrons lents (65) prouvent que la surface de plusieurs métaux présente deux et même souvent plus de deux types d'états d'adsorption faisant intervenir des énergies de liaison différentes. Nous pensons donc que l'hypothèse H_7^1 doit être elle aussi très générale.

V-2322 - Propriétés particulières

Dans le cas de Ta ou de Nb c'est l'oxygène qui est l'agent contaminant le plus irréductible alors que c'est le carbone dans le cas de W ou de Re. La stabilité exceptionnelle de la contamination rencontrée dans notre cas tient au cumul par le tantale des propriétés suivantes :

- la haute sélectivité des sites non contaminés favorise la fixation de poison ;
- la grande solubilité de O dans Ta permet la constitution d'un stock important de poison ;
- la diffusion très rapide de O dans Ta rend ce stock facilement disponible ;
- la chaleur d'adsorption de l'oxygène chimisorbé sur des sites A est supérieure d'environ 28 kcal/mole à la chaleur de dissolution de

l'oxygène (cf IV,222) ce qui rend le stock entièrement disponible ;
- les énergies d'activation des seuls processus de décontamination possibles sont très importantes :
 . 45 à 50 kcal/mole pour la dissolution de l'oxygène chimisorbé ;
 . $\sim$ 115 kcal/mole pour la désorption de CO à partir d'O et de C chimisorbés sur des sites voisins ;
 . $\sim$ 160, 168 et 177 kcal/mole respectivement pour la désorption de TaO, TaO₂ et O atomique.

V-3 - OXYDATION CATALYTIQUE DU PENTANE SUR OXYDE Ta₂O₅

V-31 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

De nombreux oxydes sont effectivement utilisés comme catalyseurs de réactions d'oxydation. De nombreux théoriciens ont tenté de relier l'activité catalytique de ces composés à divers paramètres. Ils font jouer un rôle important à la structure électronique (23,28,57,58) et considèrent généralement que les oxydes semi-conducteurs de type p (Ca₂O, NiO, CoO) sont de bons catalyseurs d'oxydation tandis que les semi-conducteurs de type n ne sont que de piètres catalyseurs d'oxydations et que les oxydes isolants sont de très mauvais catalyseurs. L'oxyde V₂O₅ est une exception notable à cette règle, car tout en étant semi-conducteur de type n, il possède une grande activité catalytique (23) pour certaines réactions d'oxydation partielle d'hydrocarbures.

L'oxyde que nous obtenons en oxydant partiellement des rubans de tantale à très haute température et sous très faible pression ne peut être que semi-conducteur de type n, d'après les résultats de P. KOFSTAD (59). Il ne faut donc guère s'attendre à ce qu'il présente une activité catalytique remarquable.

D'ailleurs, à notre connaissance, Ta₂O₅ n'a jamais été signalé comme catalyseur d'oxydation.

V-32 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

V-321 - Réaction du pentane pur sur α Ta₂O₅

Nous avons essayé de mesurer le rendement de décomposition du pentane réagissant seul sur la surface d'oxyde α Ta₂O₅ déjà utilisée pour les expériences décrites en IV,23.

La pression de pentane (3.10^{-5} torr) était au moins cent fois supérieure à la pression résiduelle de vapeur d'eau pendant ces expériences (3.10^{-7}).

Quelle que soit la température comprise entre 1000 K et 1700 K nous n'avons pu déceler aucun rendement de décomposition mesurable du pen-

tane sur l'oxyde $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$. Lorsqu'on allume ou lorsqu'on éteint le ruban les hauteurs des pics du spectre du pentane restent toutes constantes. Il n'y a pas non plus de production de CO ou de H_2 .

Dans ces conditions le rendement de décomposition du pentane est donc inférieur à 10^{-4} .

V-322 - Réaction simultanée de la vapeur d'eau et du pentane sur $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$

Aussitôt après les essais précédents nous avons vérifié que la surface de l'échantillon n'avait pas subi d'altération notable du fait de la réaction, aussi minime soit-elle, du pentane. En effet dès que le ruban est de nouveau chauffé en présence de vapeur d'eau, il présente la même réactivité pour ce gaz qu'avant les essais effectués en présence de pentane seul. Nous avons donc jugé qu'il était inutile de préparer un nouvel échantillon et avons continué à utiliser le même échantillon pour étudier la réaction simultanée de la vapeur d'eau et du pentane sur l'oxyde $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Nous avons réalisé successivement les trois types d'expérience suivants :

- Le ruban est porté à une température fixe (1000 à 1700 K) d'abord en présence de vapeur d'eau seule ($\sim 10^{-5}$ torr). On laisse le régime permanent s'établir. On introduit ensuite le pentane sans modifier le débit de vapeur d'eau ni la température du ruban. Nous avons pu ainsi constater que le rendement de décomposition par choc de la vapeur d'eau sur oxyde $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ est indépendant de la pression partielle de pentane quand celle-ci varie de 0 à $7 \cdot 10^{-5}$ torr. Aucune variation, même passagère, de ce rendement n'a pu être observée lors de l'introduction du pentane.

- On règle les débits de pentane et de vapeur d'eau afin d'obtenir un rapport de pressions partielles $0,1 \leq P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \leq 3$ et on fait varier la température entre 1000 et 1700 K. On n'observe toujours aucun rendement de décomposition mesurable du pentane. Le rendement de décomposition de la vapeur d'eau ne dépend que de la température.

- Le ruban est porté à une température fixe en présence de vapeur d'eau ($\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ torr) et de pentane ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ torr). On diminue progressivement le débit de vapeur d'eau sans modifier celui de pentane. A aucun moment nous n'avons vu apparaître, ne fût-ce qu'un court instant, un rendement de décomposition mesurable ($> 10^{-4}$) du pentane.

L'échantillon a alors été démonté. L'observation métallographique a bien confirmé que le ruban était entièrement recouvert d'un oxyde qui a pu être identifié sans ambiguïté par analyse aux rayons X comme la variété $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ (cf cliché IV, 14).

V-323 - Réaction simultanée de la vapeur d'eau et de pentane
sur $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$

Nous n'avions tout d'abord réussi à préparer la variété $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ signalée dans la littérature (60 à 63) que sur une faible fraction de la surface ($\sim 25\%$) d'un échantillon court (28 mm) oxydé sous basse pression de vapeur d'eau ($\leq 1.10^{-3}$ torr) dans le réacteur (C). La zone du ruban où la température (1520 K) est uniforme était recouverte de la variété $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ tandis que les extrémités du ruban (~ 4 mm à partir du sabot de fixation) où existe un fort gradient de température, étaient recouvertes de la variété $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Or, chauffé en présence d'un mélange de vapeurs d'eau et de pentane, dans des conditions de pressions et de température de la partie centrale du ruban rigoureusement identiques à celles des essais précédents, ce ruban a un comportement nettement différent de celui décrit en V,322. En effet le rendement de décomposition du pentane sur une telle surface n'est plus inférieur à la limite de sensibilité de l'appareil, mais varie au cours du temps entre 2.10^{-4} et $1,5.10^{-2}$ sans qu'il soit possible d'établir une corrélation satisfaisante entre les valeurs de ce rendement et les valeurs des pressions partielles de vapeur d'eau ou de pentane. (Le rendement de décomposition de la vapeur d'eau est inchangé).

Pour expliquer ces résultats il faut bien admettre que c'est seulement la fraction de ruban qui est recouverte d'oxyde $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ qui présente une activité catalytique importante (cette fraction étant négligeable pour un ruban long on conçoit que son effet n'ait pas été remarqué lors des essais précédents).

L'examen micrographique de la plage recouverte d'oxyde $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ révèle la présence sur l'oxyde de colonies de germes (photos V,3 et V,4) dont la forme est absolument identique à celle des germes de carbure observés à la surface du tantale(cf photos III,1 à 4 ; V,1 et 2).

La taille moyenne (5 à 10 μ) et le nombre relativement faible de ces germes ne nous ont pas permis de les identifier par simple analyse aux rayons X (cliché de Debye-Scheerer). Toutefois, les résultats d'un examen de la surface à l'aide d'une microsonde de Castaing (type MS 46) équipée pour la détection des éléments légers permettent de conclure que les germes observés contiennent bien du carbone : il s'agirait donc bien d'un carbure ou d'un oxycarbure de tantale, ce qui confirme que le pentane a réagi sur cette surface. Les calculs thermodynamiques (64) indiquent d'ailleurs que le carbone ne peut réduire l'oxyde que s'il y a formation de carbure à la température à laquelle se trouve portée la partie de l'échantillon recouverte d'oxyde $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ (≤ 1200 K).

Les fluctuations au cours du temps du rendement de décomposition du pentane sont certainement dues à des variations de degré de recouvrement en oxyde $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$.



V.3 - (x 650)

Germes de carbure sur couche mince d'oxyde
 $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$



V.4 - (x 1300)

Germes de carbure sur couche mince d'oxyde
 $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$

Remarque : Le fond qui apparait gris sur les photos présentait en réalité les teintes vives d'interférence (dominante vert de deuxième ordre de l'échelle des teintes de Newton "Centre-noir", ce qui correspond à une couche d'oxyde d'épaisseur approximative $0,2 \mu$)

V-33 - DISCUSSION

Il est remarquable de constater que les deux variétés α et β de l'oxyde Ta_2O_5 semblent posséder une activité catalytique très différente. Le manque d'activité de l'oxyde αTa_2O_5 est normal pour un semi-conducteur de type n. βTa_2O_5 est trop mal connu pour que l'on puisse tenter d'expliquer sérieusement les raisons de l'activité dont il fait preuve : on ne connaît ni sa composition précise, ni sa structure électronique, ni son domaine de stabilité, ... Il serait donc intéressant de poursuivre les recherches sur cet oxyde.

V-4 - OXYDATION CATALYTIQUE DU PENTANE SUR LE CARBURE TaC

V-41 - INTRODUCTION

Nous avons vu (III,24) que le carbure sous-stoechiométrique TaC_x réagit facilement avec le pentane, mais que pour pouvoir opérer en régime réactionnel il est nécessaire de se placer sous très basse pression de pentane ($< 10^{-7}$ torr) et à une température assez élevée (> 1400 K) car la diffusion du carbone dans le carbure est très lente.

On sait par ailleurs que ce carbure n'offre pratiquement aucune résistance à l'oxydation : dès 900 K il réagit rapidement avec l'oxygène pour donner de l'oxyde (66).

La compétition entre ces deux types de réaction semble pouvoir conduire à une oxydation catalytique rapide du pentane.

V-42 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

V-421 - Mode opératoire

Nous avons préparé un ruban complètement converti en carbure TaC_x de composition $x \neq 0,83$. L'échantillon étant maintenu à une température constante $1160 < T < 1740$ K, on fait varier le rapport α_p des pressions de vapeur d'eau et de pentane ($\alpha_p = P_{H_2O}/P_{C_5H_{12}}$) et on suit au spectromètre de masse les variations des pics 2,18,28 et 43. On peut ainsi connaître les rendements de décomposition par choc $b_{C_5H_{12}}$ pour le pentane et b_{H_2O} pour la vapeur d'eau. Le bilan de matière indique si l'échantillon a gagné ou perdu du carbone ou de l'oxygène.

Nous avons utilisé des pressions de pentane de 10^{-7} à 10^{-6} torr et des pressions de vapeur d'eau de 10^{-8} à $3 \cdot 10^{-5}$ torr, ce qui nous a permis de faire varier α_p entre 10^{-2} et 10^2 .

V-422 - Produits formés

L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont les seuls produits gazeux de la réaction.

Aux erreurs de mesure près, la vitesse de production de CO est toujours égale à la vitesse de consommation de vapeur d'eau : la quantité d'oxygène fixée par le ruban reste donc toujours faible dans nos conditions expérimentales ($P_{H_2O} \leq 3.10^{-5}$ torr).

Au contraire, la vitesse de production de CO peut être très différente, aussi bien par défaut que par excès, de la vitesse de consommation du pentane ; pour une température donnée, il existe une valeur particulière α_p^0 du rapport des pressions de vapeur d'eau et de pentane telle que :

- si $\alpha_p < \alpha_p^0$ l'échantillon tend à gagner du carbone
- si $\alpha_p > \alpha_p^0$ l'échantillon tend à perdre du carbone
- si $\alpha_p = \alpha_p^0$ l'échantillon se comporte en véritable catalyseur de la réaction $C_5H_{12} + 5 H_2O \rightarrow 5 CO + 11 H_2$
- si $\alpha_p \neq \alpha_p^0$ étant donné la largeur du domaine d'homogénéité du carbure TaC, il ne se forme aucune nouvelle phase solide et il s'établit un régime quasi-stationnaire de carburation ou de décarburation ménagée qui simule la combustion catalytique pendant des temps assez longs. A la longue on aboutit cependant à une surface entièrement recouverte soit de carbone, soit d'oxyde de tantale.

V-423 - Rendements de décomposition par choc

Comme nous l'avons vu précédemment (III,24), pour les températures inférieures à 1420 K et les pressions supérieures à 10^{-7} torr, le rendement de décomposition par choc du pentane décroît quand la pression augmente car la diffusion du carbone dans le carbure TaC_x n'est plus assez rapide pour que le gradient de concentration au voisinage de la surface soit négligeable. Les rendements de décomposition par choc du pentane et de la vapeur d'eau que nous avons mesurés ici dépendaient des quatre paramètres :

- température de l'échantillon T
- composition moyenne $\bar{x}$ du carbure
- valeur absolue de la pression de pentane
- rapport de la pression de vapeur d'eau à celle de pentane α_p

Le mode opératoire choisi nous permet de faire varier α_p tout en maintenant pratiquement constants les trois autres paramètres. Les courbes à diverses températures de $b_{C_5H_{12}}$ et b_{H_2O} en fonction de α_p ainsi obtenues à diverses températures et pour deux pressions de pentane (fig. V,2 à V,4) ont toutes la même allure : $b_{C_5H_{12}}$ et b_{H_2O} augmentent d'abord avec α_p , passent par un maximum et tendent ensuite très rapidement vers une valeur très faible dès que le rapport des pressions dépasse la valeur critique α_p^C .

Tant que α_p demeure inférieur à cette valeur critique α_p^C , la similitude entre les variations de $b_{C_5H_{12}}$ et celles de b_{H_2O} semble par-

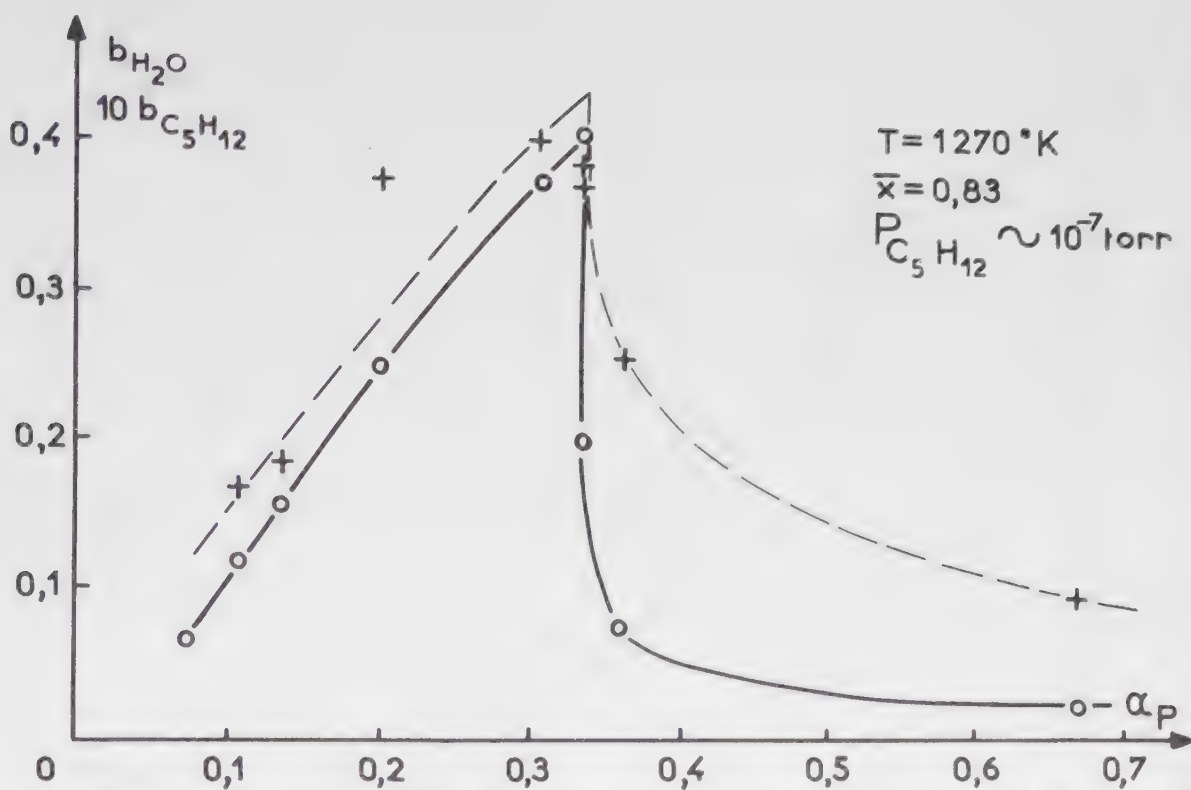


Fig.V,2: Variations du rendement de décomposition par choc de la vapeur d'eau b_{H_2O} (+) et du pentane $b_{C_5H_{12}}$ (o) en fonction de α_P .

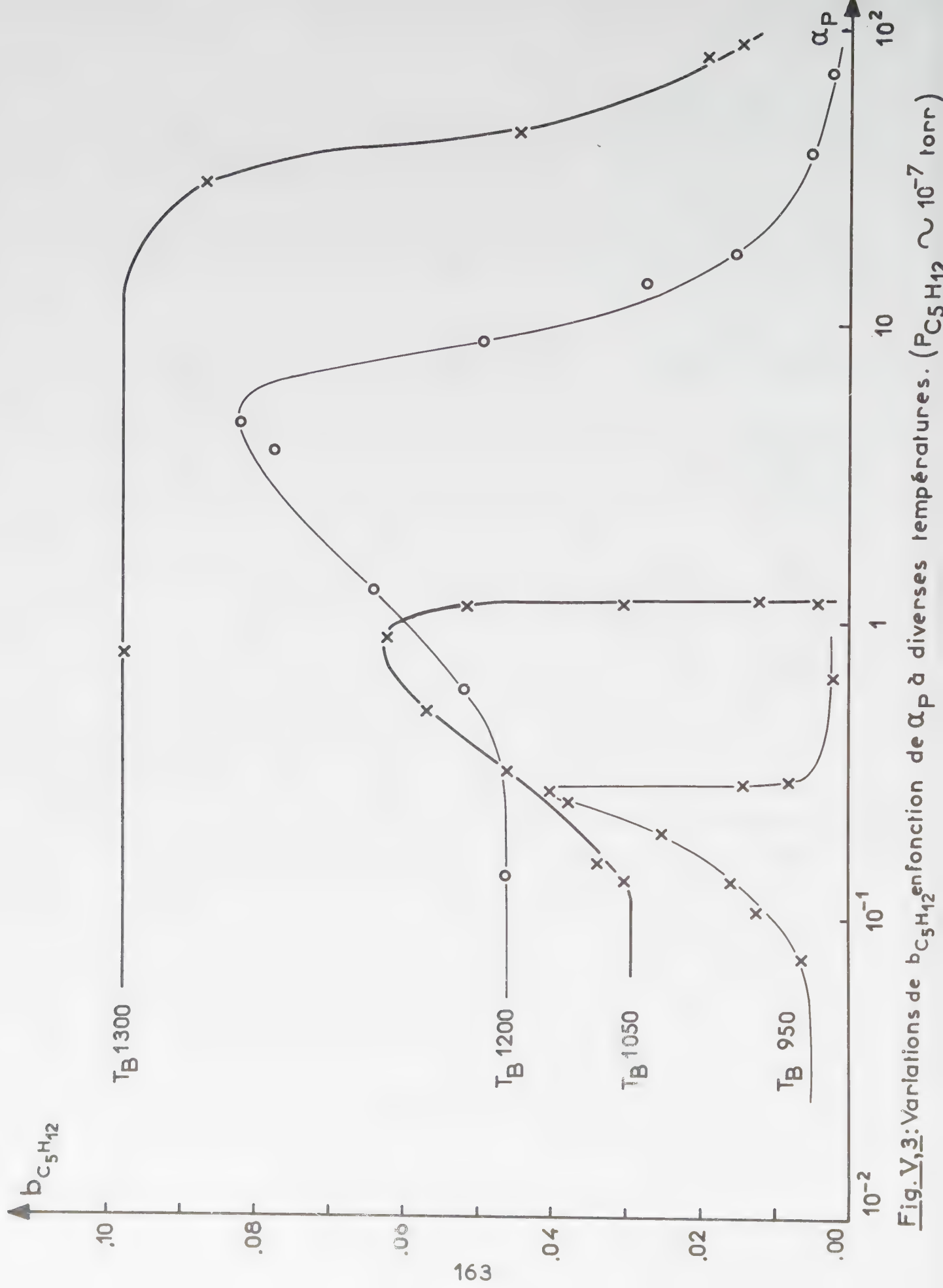


Fig. V.3: Variations de $b_{C_5H_{12}}$ en fonction de α_P à diverses températures. ($P_{C_5H_{12}} \sim 10^{-7} \text{ torr}$)



Fig.V.4: Variations de $b_{C_5H_{12}}$ en fonction de α_P à diverses températures. ($P_{C_5H_{12}} \sim 6 \cdot 10^{-7}$)

faite. Nos mesures ne sont pas assez précises (la mesure de b_{H_2O} surtout .) pour nous permettre d'affirmer catégoriquement que le rapport $b_{C_5H_{12}}/b_{H_2O}$ ne dépend que de la température. La figure V,5 montre cependant que l'on peut raisonnablement tracer une droite passant par l'origine à travers le nuage de points obtenus en portant b_{H_2O} en fonction de $b_{C_5H_{12}}$ à une température fixée.

Au contraire quand α_p devient supérieur à α_p^C , b_{H_2O} décroît moins vite en valeur relative que $b_{C_5H_{12}}$ comme on peut le constater sur la figure V,2.

V-43 - INTERPRETATION

L'état de la surface réactive résulte de la compétition entre quatre flux principaux :

- F_1 : flux d'apport d'oxygène dû à la décomposition de la vapeur d'eau
- F_2 : flux d'apport de carbone dû à la décomposition du pentane
- F_3 : flux d'apport de carbone dû à la diffusion dans le solide
- F_4 : flux de départ de carbone et d'oxygène dû à la désorption de CO

Chacun de ces flux peut avoir un rôle limitateur pour la réaction dans nos conditions expérimentales ($T \gg 1160$ K). Par contre la désorption de l'hydrogène provenant de la décomposition du pentane et de la vapeur d'eau n'a probablement aucun effet limitateur puisqu'il a été montré (67) que l'hydrogène n'est pratiquement plus adsorbé à la surface de TaC au-dessus de 740 K.

L'expérience montre qu'il convient de distinguer deux cas.

V-431 - Cas où $\alpha_p > \alpha_p^C$

Dans ce cas l'excès du flux d'apport d'oxygène F_1 sur le flux d'apport de carbone F_2 est tellement grand qu'il s'établit un fort gradient de concentration de carbone entre la surface et le coeur de l'échantillon de TaC de sorte que le flux de diffusion de carbone F_3 atteint sa valeur maximale (régime diffusionnel).

La vitesse de production de CO est alors limitée par les flux d'apport de carbone : $F_4 = F_2 + F_3$.

Comme $F_1 > F_4$, l'excès d'oxygène va tendre à créer une couche d'oxyde à la surface du carbone. Le recouvrement progressif de la surface par cette nouvelle phase se traduit par une diminution très importante des rendements de décomposition b_{H_2O} et surtout $b_{C_5H_{12}}$ qui tendent vers les valeurs mesurées précédemment sur oxyde (V,3).

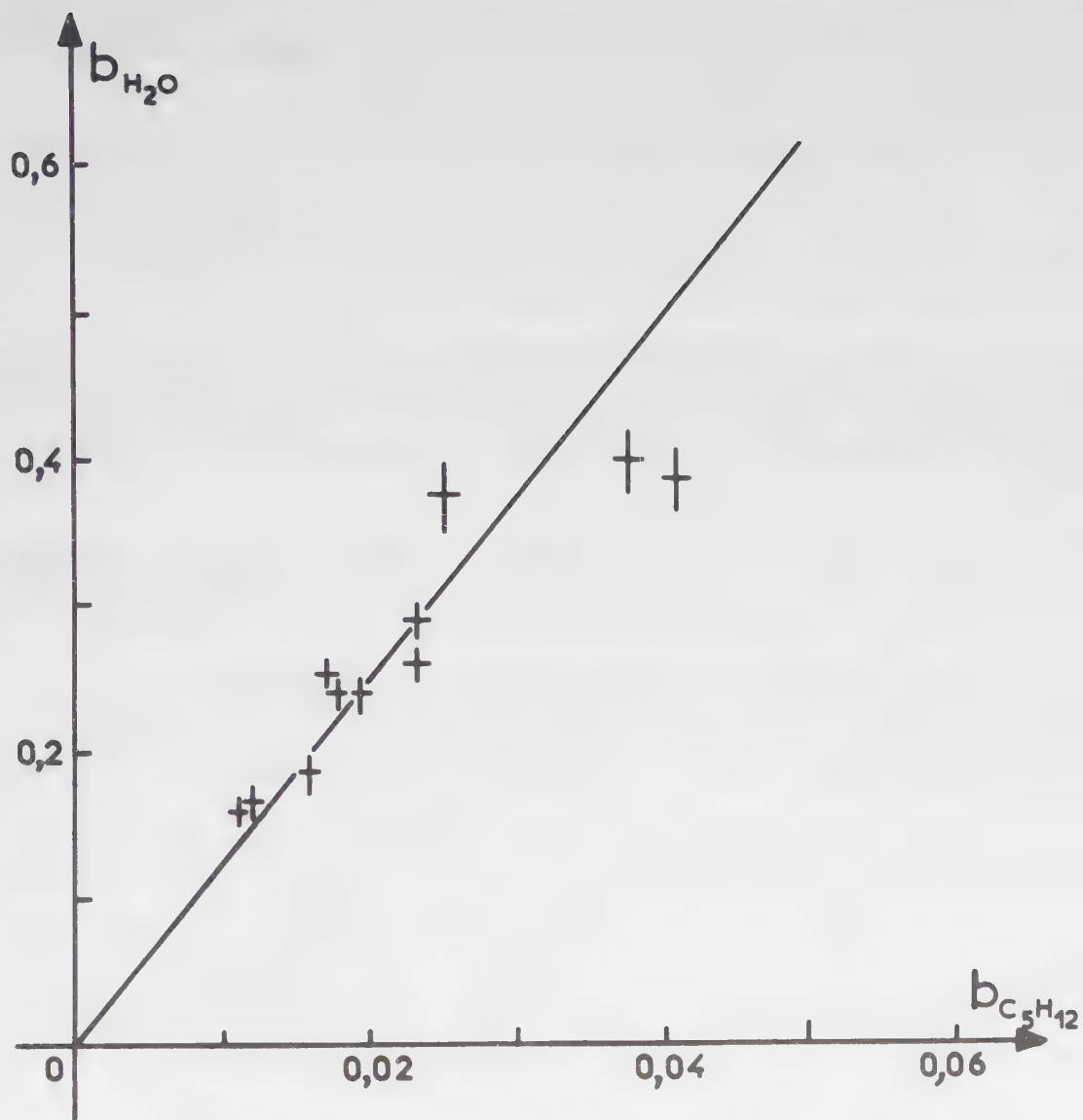


FIG. V,5: Variation de b_{H_2O} en fonction de $b_{C_5H_{12}}$ ($T=1270^\circ K$).

Puisque la diffusion du carbone dans le carbure, qui est ici le principal phénomène limitateur, possède une énergie d'activation considérable (~ 90 kcal/mole, cf table III,3) il est normal que, pour une pression de pentane fixée, le rapport critique α_p^C augmente très vite avec la température (fig. V,3 et V,4).

Inversement, on peut prévoir que, pour une température fixée, le rapport α_p^C diminue quand la pression de pentane augmente, ce qui est bien conforme à nos observations (fig. V,3 et V,4).

V-432 - Cas où $\alpha_p < \alpha_p^C$

Les seuls régimes permanents possibles sont obtenus pour des valeurs particulières α_p^0 du rapport des pressions qui sont telles que

$$F_1 = F_2 = F_4 \quad \text{et} \quad F_3 = 0$$

Mais si α_p est suffisamment voisin de α_p^0 ($\alpha_p < \alpha_p^C$) le flux F_3 de diffusion du carbone vers la surface peut compenser (pendant un temps limité seulement) le déséquilibre entre l'apport d'oxygène et l'apport de carbone par voie gazeuse, ce qui conduit à un régime quasi-stationnaire tel que :

$$F_1 = F_2 + F_3 = F_4$$

Il se crée un léger gradient de concentration entre la surface et le volume du carbure (θ_c est alors différent de $\bar{x}$), mais la diffusion du carbone dans le solide ne limite pas la vitesse de la réaction.

La vitesse de production de CO est alors déterminée soit par l'apport d'oxygène, soit par la désorption de CO aux températures les plus basses (Gasser et al. (68) ont montré en effet que la désorption de CO n'est pratiquement totale qu'à partir de 1350 K environ).

On pouvait concevoir à priori plusieurs façons d'étendre au cas présent le modèle utilisé pour la réaction du pentane seul (III,253).

V-4321 - Si l'on admet que le rapport des rendements de décomposition par choc de la vapeur d'eau et du pentane $b_{H_2O}/b_{C_5H_{12}}$ ne dépend effectivement que de la température, cela revient à supposer que ce sont les mêmes sites qui permettent la chimisorption du pentane et celle de la vapeur d'eau. On peut alors écrire :

$$b_{C_5H_{12}} = \gamma_{C_5H_{12}} (1 - \theta_c - \theta_o) \quad \text{V,15}$$

$$b_{H_2O} = \gamma_{H_2O} (1 - \theta_c - \theta_o) \quad \text{V,16}$$

en introduisant la fraction θ_o des sites contaminés par l'oxygène chimisorbé.

Les valeurs élevées trouvées pour les rendements de décomposition de la vapeur d'eau suggèrent que $\gamma_{H_2O} \neq 1$ quelle que soit la température.

Le rapport $b_{C_5H_{12}}/b_{H_2O}$ devrait donc être très voisin des valeurs de $\gamma_{C_5H_{12}}$ mesurées précédemment en l'absence de vapeur d'eau (III,253).

Or, la figure V,6 montre que les valeurs du rapport b_a/b_o s'écartent d'autant plus des valeurs de γ_a trouvées précédemment que la température est plus basse. Les écarts observés nous paraissent trop importants pour que l'hypothèse simplificatrice dont découle la relation (V,16) puisse être retenue.

V-4322 - Nous avons interprété la figure V,5 en admettant que $b_{C_5H_{12}}$ et b_{H_2O} étaient proportionnels, mais ces résultats expérimentaux sont également compatibles avec une représentation du type :

$$\begin{aligned} b_{H_2O} &= k_1 b_{C_5H_{12}} + k_2 \\ \text{avec } k_2 &\leq 5.10^{-2} \end{aligned} \quad \text{V,17}$$

(k_2 est du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la mesure de b_o).

La relation V,17 exprime qu'il existe à la surface du carbure TaC deux types de sites d'adsorption : les premiers (sites A) chimisorbent efficacement la vapeur d'eau et le pentane, tandis que les seconds (sites B) chimisorbent sélectivement la vapeur d'eau et sont sans effet sur le pentane.

La figure V,6 montre que l'efficacité des sites B diminue quand la température augmente, ce qui semble indiquer que la chimisorption de la vapeur d'eau sur ces sites n'est pas dissociative et sert simplement de précurseur à la décomposition de la vapeur d'eau.

V-4323 - Si nous avons étendu au cas du carbone TaC le modèle développé dans le cas du métal (V,231), nous aurions obtenu un modèle assez proche du précédent (V,4322), mais au lieu de la relation (V,17) nous aurions dû écrire :

$$b_{H_2O} = k'_1 b_{C_5H_{12}}^2 + k'_2 \quad \text{V,18}$$

Mais l'allure de la courbe V,5 ne justifie pas une telle formule.

V-44 - DISCUSSION

V-441 - Modèle retenu

Dans nos conditions expérimentales on doit admettre que :

h_1 - Le gradient de concentration dans le solide n'est pas négligeable (sauf dans le cas particulier où $\alpha_p \neq \alpha_p^o$) car la diffusion du carbone dans TaC est très difficile.

h_2 - Il ne se forme pas de nouvelle phase tridimensionnelle tant que $\alpha_p < \alpha_p^c$.

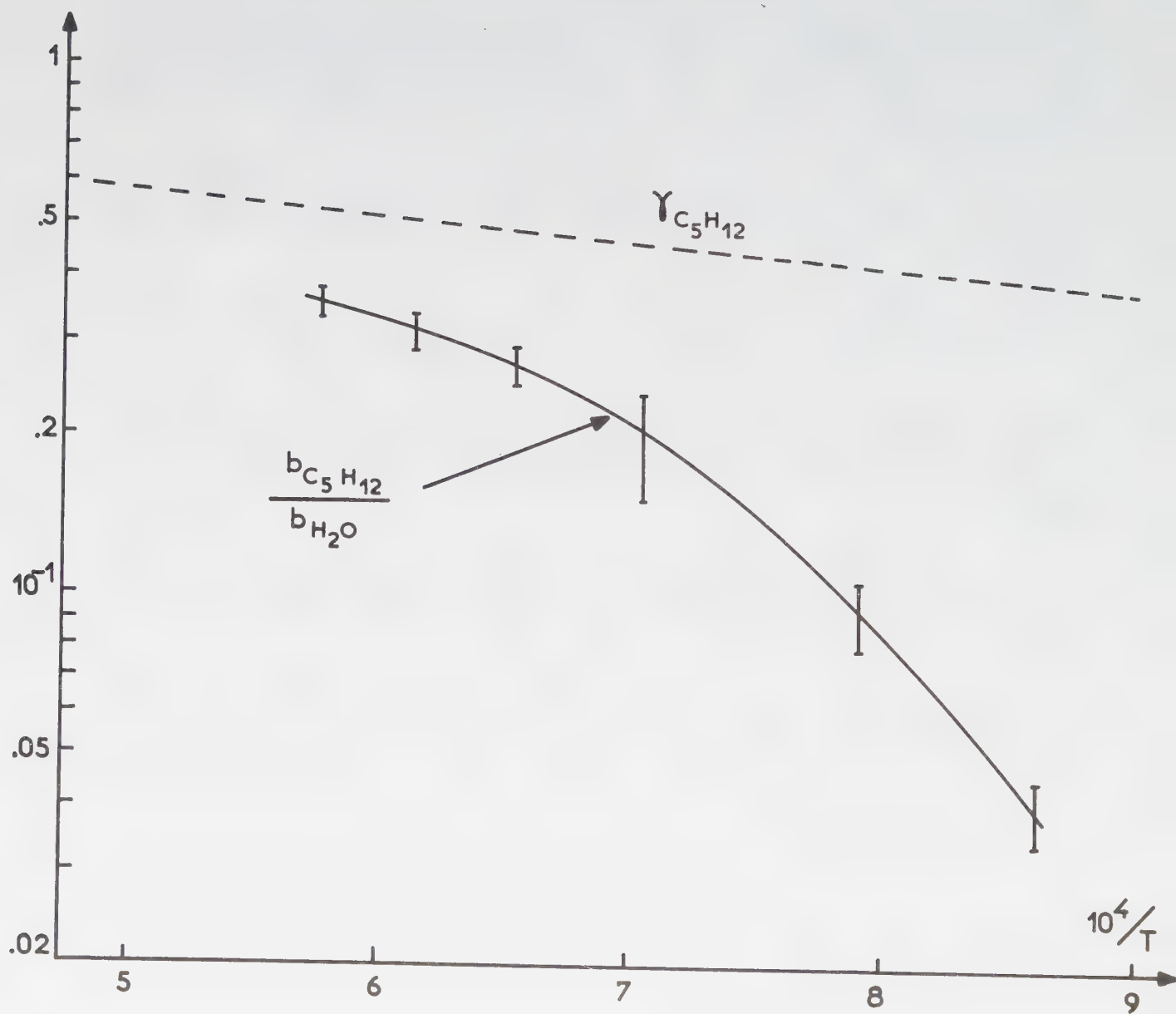


Fig. V, 6: Variation du rapport $b_{C_5H_{12}}/b_{H_2O}$ avec $1/T$ (—) comparée à la variation de $\gamma_{C_5H_{12}}$ avec $1/T$ (----).

h₃ - L'oxygène produit par la décomposition de la vapeur d'eau est rapidement désorbé sous forme de CO dès que $T > 1350$ K et l'hydrogène est rapidement désorbé dès que $T > 740$ K.

h₄ - Mis à part le cas particulier où $\alpha_p = \alpha_p^0$, la surface n'est pas en équilibre avec le volume.

h₅ - La chimisorption de C₅H₁₂ ou de H₂O n'exige qu'un seul site.

h₆ - Tout site occupé est complètement contaminé.

h₇ - Il existe deux types de sites (A et B). Le pentane ne peut se chimisorber que sur les sites A. La vapeur d'eau peut se chimisorber sur les sites A ou B.

h₈ - La fraction des sites B qui sont occupés est négligeable.

Ceci nous conduit aux expressions suivantes des rendements de décomposition par choc :

$$b_{C_5H_{12}} = \gamma_{C_5H_{12}} (1 - \theta_c - \theta_o) \quad V,15$$

$$b_{H_2O} = \gamma_{H_2O} (1 - \theta_c - \theta_o) + k_2 \quad V,19$$

θ_c et θ_o sont les fractions des sites A occupés respectivement par c ou par o. (A basse température il y aurait lieu d'introduire également la fraction contaminée par CO).

V-442 - Comparaison avec le modèle préconisé pour le tantale (V,231)

V-4421 - Points communs

Les deux modèles ont en commun l'hypothèse fondamentale de la double contamination de la surface réactive par le carbone et l'oxygène chimisorbés.

Tous deux font appel à l'existence de deux types de sites de chimisorption : des sites très actifs, mais peu sélectifs et facilement contaminés d'une part ; des sites peu actifs, mais très sélectifs et faiblement contaminés d'autre part.

V-4422 - Particularités

Nous avons dû abandonner les hypothèses simplificatrices H₁¹, H₃¹ et H₄¹ (tableau V,2) en raison de la lenteur de la diffusion du carbone dans TaC et de la rapidité de la désorption de CO : il en résulte que l'analyse quantitative des phénomènes devient très complexe.

Dans le cas du tantale il était difficile de mettre en évidence l'effet de contamination de la surface par le carbone chimisorbé.

Dans le cas de TaC au contraire il est clair que l'activité de la surface est étroitement liée au degré de recouvrement en carbone et en oxygène : quand on fait croître le rapport des pressions de vapeur d'eau et de pentane α_p depuis 0 jusqu'à α_p^* , les rendements de décomposition par choc de C_5H_{12} augmentent parce que la diminution du degré de recouvrement en carbone θ_C est plus rapide que l'augmentation du degré de recouvrement en oxygène θ_O .

On remarquera que, sur TaC, la chimisorption de la vapeur d'eau semble ne nécessiter qu'un seul site libre.

V-443 - Comparaison des performances des trois catalyseurs

Le carbure TaC est de loin le plus performant des trois catalyseurs que nous avons étudiés : il permet des régimes d'oxydation catalytique très rapide à des températures bien plus basses que celles nécessaires dans le cas du tantale.

De plus, en cas d'oxydation superficielle accidentelle, la décontamination du métal est très difficile alors que celle du carbure est rendue très aisée par le carbone disponible dans le solide.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. DAVY - Phil. Trans. Roy. Soc. (1817)
- 2 W.P. YANT, C.O. HAWK - J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 1454
- 3 J.R. CAMPBELL - J. Soc. Chem. Ind. 93 T (1929) 48
- 4 N.A. MILAS, W.L. WALSH - J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 633
- 5 L.Ya. MARGOLIS, O.M. TODES - Zh. Obshch. Khim. 18 (1948) 1043
- 6 R.H. BRETTON et al. - Ind. Engng. Chem. 44 (1952) 594
- 7 B. DMUCHOWSKI et al. - J. Cat. 4 (1965) 577
- 8 G.W. HEARNE, M.L. ADAMS - U.S. Patent. (1948) 2, 451, 485
- 9 B.D. KRUSHALOV et al. - Kinet. Katal 3 (1962) 247
- 10 A.M. GARNISH et al. - Kinet. Katal 3 (1962) 257
- 11 M. PRETTRE, C. EICHNER, M. PERRIN - Trans. Farad. Soc. 42 (1946) 335
- 12 H.H. STORCH, N. GOLUMBIC, R.B. ANDERSON - "Fisher-Tropsch and related synthesis" Wiley (1951) N.Y.
- 13 R.B. ANDERSON et al. - Ind. Engng. Chem. 53 (1961) 809
- 14 W.A. CANNON, C.E. WELLING - Ind. Engng. Chem. Process. 1 (1962) 152
- 15 N. TODO, T. SATO, M. YANAGI - Catalyst, Hokkaido, 6 (1964) 390
- 16 L.F. MAREK, D.A. HAHN - "The catalytic oxidation of organic compounds in the vapour phase" Chemical Catalog Co. N.Y. (1938)
- 17 T.V. ANDRUSCHKEVICH, V.V. POPOVSKII, G.K. BORESKOV - Kinet. Katal. 6 (1965) 860
- 18 J.E. GERMAIN et al. - Bull. Soc. Chim. Fr. 32 (1965) 3158
- 19 J.F. BAILLY-LACRESSE - Thèse, Université de Lille (1967)
- 20 M.A. ACCOMAZZO, K. NOBE - Ind. Engng. Chem. Process. 4 (1965) 425
- 21 L.Ya. MARGOLIS - Adv. Catalysis, 14 (1963) 476

- 22 J.E. JOHNSON et al. - Ind. Engng. Chem. 53 (1961) 900
- 23 J.K. DIXON, J.E. LONGFIELD - dans Catalysis VII, Ph. Emmett édit. Reinhold, N.Y. (1960) p. 183
- 24 G.C. BOND - Catalysis by Metals, Acad. Press (1962)
- 25 L.Ya. MARGOLIS - Adv. in Cat., Acad. Press 14 (1963) 429
- 26 P.G. ASHMORE - Catalysis and inhibition of Chem. Reactions Butterworths (1963)
- 27 J.M. et W.J. THOMAS - Introd. to the Principles of Heterogenous Cat. Acad. Press (1967)
- 28 J.E. GERMAIN - Catalytic conversion of Hydrocarbons, Acad. Press (1969)
- 29 I. LANGMUIR - Trans. Farad. Soc. 27, 3 (1921) 621
- 30 W. DAVIES - Phil. Mag. 23 (1937) 409
- 31 P. LE GOFF - J. Chim. Phys. (1957) 3
- 32 A.J.B. ROBERTSON - Proc. Roy. Soc. 1 (1949) 199-394
- 33 D.J. FABIAN et A.J.B. ROBERTSON - Proc. Roy. Soc. A (1956) 237
- 34 D.J. FABIAN et A.J.B. ROBERTSON - Trans. Farad. Soc. 53 (1957) 363
- 35 J. WACH et P. LE GOFF - Rev. Haut. Temp. et Réfractaires, t. 3 (1966) p. 165
- 36 W.R. ROBERTS - Trans. Farad Soc. 58 (1962) 1159
- 37 H.G. LINTZ, A. PENTENERO et P. LE GOFF - J. Chim. Phys. (1962) 933
- 38 M. KORNMAN - Thèse, Nancy (1970)
- 39 R. DUCROS - Thèse, Nancy (1968)
- 40 R. DUCROS, J. WACH et P. LE GOFF - Surf. Sci. 14 (1969) 181
- 41 R. DUCROS et P. LE GOFF - Surf. Sci. 14 (1969) 197
- 42 R. DUCROS et P. LE GOFF - Surf. Sci. 15 (1969) 425
- 43 P. LE GOFF et R. DUCROS - Surf. Sci. 21 (1970) 136 et 153
- 44 J. WACH - à paraître (thèse d'Etat sous presse)
- 45 E. FROMM et H. JEHN - Vacuum 19 (1969) 191
- 46 E.G. ZUBLER - J. of Electrochem Soc. 110, 10 (1963) 1072
- 47 R.P.H. GASSER et R. THWAITES - Trans. Farad. Soc. 61 (1965) 2036
- 48 M.D. SCHEER et J. FINE - Surf. Sci. 12 (1968) 102
- 49 R. KLEIN et L.B. LEDER - J. Chem. Phys. 38 (1963) 1863 et 1866
- 50 R.A. PASTERNAK, B. EVANS - J. Electrochem Soc. 114 (1967) 452
- 51 R.J. HILL - Vacuum 11 (1961) 260

- 52 V.N. AGEEV, N.I. IONOV et Yu.K. USTINOV - Sov. Phys. Tech. Phys. 9
(1965) 1581
- 53 H. IMAI et C. KEMBALL - Proc. Roy. Soc. A 302 (1968) 399
- 54 Yu.K. USTINOV et N.I. IONOV - Sov. Phys. Tech. Phys. 12 (1968) 1506
- 55 SARGOOD, JOWETT et HOPKINS - Surf. Sci. 22 (1970) 343
- 56 G. EHRLICH - Gen. Electric Res. Lab. Report n° 61 RL 2828M (1961)
- 57 D.A. DOWDEN - J. Chem. Soc. (1950) 242
- 58 P.J. FENSHAM - Quart. Rev. (London) 11, 3 (1957) 227
- 59 P. KOFSTAD - J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 776
- 60 P. KOFSTAD - J. Inst. Met. 91 (1962-63) 209
- 61 P. KOFSTAD - J. Less. Com. Met. 5 (1963) 158
- 62 A. REISMAN, F. HOLTZBERG et al. - J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 4514
- 63 R.C. PETERSON et al. - Trans AIME 188 (1954) 1038
- 64 W.L. WORELL et al. - J. Phys. Chem. 68 (1964) 952
- 65 T.W. HAAS - Proc. IV° internat. Mat. Symp. on the Structure and Chemistry of Solid Surface, Berkeley (1968) Wiley Ed.
- 66 R.L. GIBBY - Ph.D. Thesis Battelle Northwest Lab. Richland. Washington
(1964)
- 67 R.P.H. GASSER, P.M. GOWMAN et D.G. NEWMAN - Surf. Sci. 14 (1969) 7
- 68 R.P.H. GASSER, P.M. GOWMAN et D.G. NEWMAN - Surf. Sci. 11 (1968) 317
- 69 J. FUSY, J.J. EHRHARDT, A. CASSUTO - Coll. Internat. du CNRS n° 187,
Paris (1969) p. 163
- 70 H.G. LINTZ, A. PENTENERO et P. LE GOFF - J. Chim. Phys. (1970) 67, n° 3
p. 487 et 494
- 71 D.F. OLLIS, H.G. LINTZ, A. PENTENERO, A. CASSUTO - Surf. Sci., sous
presse
- 72 D.A. DEGRAS - Thèse Paris 1966
Rapport CEA n° R 3123
J. Chim. Phys. (1967) 406

VI-1 - BILAN DES RESULTATS

Cette étude confirme la généralité et l'efficacité de la méthode expérimentale développée par J. WACH pour l'étude de la compétition des processus réactionnels et diffusionnels lors de la carburation ou décarburation du tungstène.

Nous avons cependant rencontré de sérieuses difficultés pour étendre la méthode au cas plus complexe du système Tantale-Carbone-Oxygène.

Ces difficultés étaient dues principalement à :

- une configuration défavorable du diagramme de conductance qui limite le parti que nous pouvons tirer des mesures de résistance électrique;
- l'anisotropie de croissance des carbures ou de l'oxyde;
- la fragilité des rubans fortement carburés et surtout oxydés ;
- l'évaporation de carbone ou d'oxydes volatils à très haute température ;
- un manque de sensibilité de nos appareils qui ne permettent pas de mesurer des rendements de décomposition par choc inférieurs à 10^{-4} .

Comme prévu, l'étude comparative de la réaction de plusieurs gaz (C_5H_{12} , H_2O et occasionnellement O_2) sur un solide dont la composition peut varier progressivement s'est avérée très fructueuse dans les cas du carbure TaC et de la solution solide Ta-O et nous a permis d'élaborer un nouveau modèle qui semble pouvoir être généralisé dans de nombreux cas de réactions simultanées de plusieurs gaz sur un solide.

Toutefois, notre méthode est mal adaptée au cas des réactions sur oxyde car il nous est impossible de chauffer par effet Joule un ruban complètement oxydé : nous avons donc dû nous borner à l'étude des propriétés de l'oxyde sous-stoechiométrique (en équilibre avec le métal sous-jacent).

L'observation in-situ, au microscope optique, de la surface réactive nous a été d'une aide précieuse. Grâce à l'appareil conçu et réalisé par G. PIQUARD nous avons pu contrôler l'état de la surface et voir les modifications superficielles qui accompagnent la recristallisation, la dissolution d'oxygène dans le tantale, la germination du carbone ou de l'oxyde et la décomposition eutectoïdale du carbure Ta_2C .

VI-2 - PERSPECTIVES

L'appareillage et la méthode que nous avons utilisés permettent d'élargir le domaine de mesure soit en étudiant la réaction des mêmes gaz sur d'autres surfaces (ce qui est fait actuellement sur niobium et vanadium par J. JUPILLE et A. STEINBRUNN respectivement), soit en étudiant la réaction d'autres gaz sur ces mêmes surfaces.

Mais notre méthode ne convient bien que pour des surfaces qui sont très réactives, donc peu sélectives et souvent très instables.

Il serait plus intéressant de pouvoir étudier finement les réactions qui ont lieu sur des surfaces moins réactives, mais plus sélectives et plus stables (surface métallique contaminée ou oxyde par exemple).

Pour cela, il faudra faire appel à de nouvelles techniques car il sera nécessaire d'augmenter considérablement la sensibilité de nos appareils afin de pouvoir mesurer des rendements de décomposition par choc de l'ordre de 10^{-6} . Ce gain de sensibilité ne peut être obtenu qu'en remplaçant nos rubans à faible surface par des films déposés par évaporation ou des catalyseurs granulés à forte porosité.

NOMENCLATURE

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité</u>
a	paramètre d'un réseau cristallin	$\text{\AA}$
α	coefficient de température de la résistivité électrique	sans
b	rendement de décomposition par choc	sans
B	rendement global du réacteur	sans
γ_E	conductivité électrique de la couche eutectoïdale	$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
γ_i	conductivité électrique de la phase i	-
$\gamma_{C_5H_{12}}$	probabilité pour une molécule de pentane de réagir lors d'un choc sur un site libre	sans
γ_{H_2O}	probabilité pour une molécule d'eau de réagir lors d'un choc sur un site libre	-
D	coefficient de diffusion	cm^2/s
e_1	épaisseur initiale du ruban	μm
e_i	épaisseur du ruban complètement transformé en la phase i	-
E	énergie d'activation	kcal/mole
ϵ_λ	pouvoir émissif monochromatique ($\lambda=0,66\mu\text{m}$)	sans
ϵ_t	pouvoir émissif total	-
λ	longueur d'onde de la lumière	μm
n	ordre cinétique de la réaction	sans
v_m	nombre moyen de chocs sur le ruban subis par une molécule ayant traversé le réacteur	-
$\bar{\omega}$	rapport atomique moyen O/Ta	-
ω	rapport atomique O/Ta pour une phase homogène	-

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité</u>
P_O	pression partielle stationnaire en l'absence de réaction	torr
P_R	pression partielle stationnaire pendant la réaction	-
q	section efficace de pompage au niveau de réacteur	cm^2
Q	débit de gaz entrant dans le réacteur	torr.l/s
Q_R	débit de gaz consommé par la réaction	-
R_T	résistance électrique du ruban à la température $T^\circ\text{C}$	Ω
ρ	résistivité électrique	$\mu\Omega\text{cm}$
s	aire géométrique de l'échantillon	cm^2
T	température ($^\circ\text{C}$ ou K selon contexte)	sans
T_B	température de brillance ($^\circ\text{C}$)	-
θ_i	fraction de surface ou fraction de sites actifs occupée par i	-
v	volume de refoulement	l
$\bar{x}$	rapport atomique moyen = C/Ta	sans
X	titre volumique	-
z_i	conductance du ruban complètement transformé en la phase i	mho
Z_T	conductance relative à la température $T^\circ\text{C}$	%

ANNEXES

ANNEXE III,1

TABLEAU COMPARATIF DES LIMITES DE PHASES
DES CARBURES DE TANTALE

°C x=C/Ta Température	limite inférieure	limite supérieure	limite inférieure	limite supérieure	Référence
	phase	Ta ₂ C	phase	TaC	*
3240			0,56	1	16
3150	0,41	0,5			4
2850	0,36	0,5			4
2500	0,41	0,5			55
2400			0,71	0,99	3
2200	0,43	0,5	0,73	0,93	10
2200	0,41	0,5	0,73	0,97	26
2000				0,96	8
2000			0,7	0,98	57
1850			0,74	1	16

* Ces numéros renvoient à la bibliographie de la III^e partie

ANNEXE III,2

STRUCTURES ET PARAMETRES DE Ta, Ta₂C, TaC

Phase	Structure	Paramètre Å	Densité g/cm ³	Référence ★
Ta pur	A ₂ (Cubique centré)	a = 3,3025	16,6	1
TaC _{0,41}	C ₆ Cadmium iodide antitype	a = 3,101 c = 4,933		56
TaC _{0,5}	C ₆ Cadmium iodide antitype	a = 3,106 c = 4,945	14,95	56
TaC _{0,7}	B ₁ Cubique à faces centrées	a = 4,4100 ± 0,0005	14,65	3
TaC _{0,99}	(type NaCl)	a = 4,4555 ± 0,0003	14,47	3

★ Ces numéros renvoient à la bibliographie de la III^e partie

ANNEXE III,3

CALCUL DU GRADIENT DE CONCENTRATION AU VOISINAGE DE LA SURFACE CREE PAR UN FLUX ENTRANT CONSTANT

La plupart de nos expériences ont lieu en régime quasi-stationnaire, la vitesse d'apport de carbone ou d'oxygène restant pratiquement constante pendant des temps longs (quelques heures). Dans ces conditions la réaction n'est pas limitée par la diffusion dans le solide, mais il existe néanmoins un gradient de concentration entre la surface et le coeur du ruban. Il est intéressant de calculer numériquement ce gradient en fonction du flux, de la température et du temps de réaction.

Vu sa faible épaisseur le ruban peut être assimilé à une plaque infinie d'épaisseur $2l$. Soit $C_x(t)$ la concentration (at/cm^3) en un point d'abscisse x de l'axe $x'ox$ ($-l \leq x \leq l$).

Elle se calcule à partir de l'équation :

$$D(\delta^2 C / \delta x^2) = \delta C / \delta t$$

et des conditions aux limites :

$$-D(\delta C / \delta x) = \varphi \text{ pour } x = \pm l$$

$$D(\delta C / \delta x) = 0 \text{ pour } x = 0$$

$$C = 0 \text{ à } t = 0 \text{ pour tout } x$$

La solution générale a été donnée par CRANCK :

(J. CRANCK - The mathematics of diffusion, Oxford, Clarendon Press 1957, p. 58).

$$C_x = (\varphi l / D) \left[(Dt/l^2) + \{ (3x^2 - l^2) / 6l^2 \} - (2/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} \{ (-1)^n / n^2 \} \right. \\ \left. \exp\{ (-Dt/l^2) \pi^2 n^2 \} \right] \cos(n\pi x/l)$$

Les concentrations en surface C_1 et à coeur C_0 valent donc :

$$C_1 = (\varphi l / D) \left[(Dt/l^2) + \frac{1}{3} - \left(\frac{2}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp\{ (-Dt/l^2) \pi^2 n^2 \} \right] \quad (1)$$

$$C_0 = (\varphi l / D) \left[(Dt/l^2) - \frac{1}{6} + \left(\frac{2}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \{ (-1)^{n+1} / n^2 \} \exp\{ (-Dt/l^2) \pi^2 n^2 \} \right] \quad (2)$$

Ce que nous pouvons écrire :

$$C_1 = (\varphi l/D) \left[(Dt/l^2) + \frac{1}{3} - \varepsilon_1 \right] \quad (3)$$

$$C_0 = (\varphi l/D) \left[(Dt/l^2) - \frac{1}{6} + \varepsilon_0 \right] \quad (4)$$

Il est facile de voir que ε_1 et ε_0 tendent rapidement vers zéro dès que le critère adimensionnel Dt/l^2 est suffisamment grand. La différence entre la concentration superficielle et la concentration à coeur tend donc vers une valeur constante puisque :

$$C_1 - C_0 = \frac{1}{2} (\varphi l/D) (1 - \varepsilon) \quad (5)$$

avec

$$\varepsilon \neq \frac{8}{\pi^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 Dt}{l^2} \right) \quad (6)$$

(en ne conservant que le premier terme de la série, le suivant étant au moins 10 fois plus petit).

La relation (6) montre que :

si $Dt/l^2 > 0,5$ alors $\varepsilon < 10^{-2}$

si $Dt/l^2 > 0,25$ alors $\varepsilon < 10^{-1}$

si $Dt/l^2 > 0,07$ alors $\varepsilon < 1/2$

La figure A-1 montre l'allure du profil de concentration dans le ruban au bout d'un temps $t > l^2/2D$ donc tel que $\varepsilon < 10^{-2}$.

Application numérique

Calculons le temps nécessaire pour que le profil ait pratiquement son allure définitive dans les deux cas :

diffusion de l'oxygène dans Ta ($D = D_1$)

diffusion du carbone dans TaC ($D = D_2$)

avec

$$l = 15 \mu$$

$$D_1 = 1.10^{-2} \exp (-25000/RT) \text{ (cf tableau IV,1)}$$

$$D_2 = 1. \exp (-86000/RT) \text{ (cf tableau III,3)}$$

Les résultats présentés dans le tableau A-III,3,1 montrent que, même à 1000 K la diffusion de l'oxygène dans le tantale est assez rapide pour que le profil limite soit atteint au bout d'un temps raisonnable, tandis que la diffusion du carbone dans TaC ne commence à être suffisamment rapide qu'à partir de 2000 K environ.

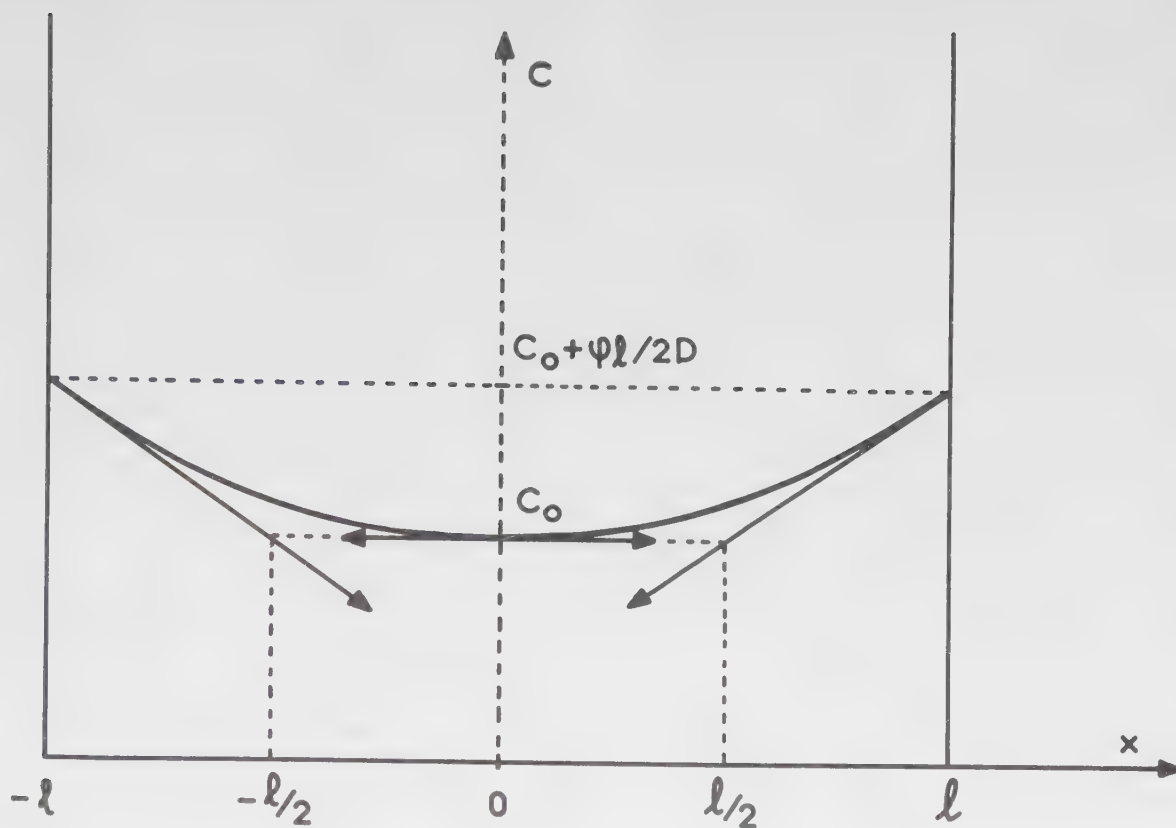


Fig. A-1: Allure du profil limite de concentration $\left(r \geq \frac{l^2}{2D}\right)$.

TABLEAU A-III, 3, I

T_K	1000	1250	1500	1750	2000
D_1	$3,63 \cdot 10^{-8}$	$4,46 \cdot 10^{-7}$			
$t_1 = \frac{l^2}{2D_1}$	31 s	2,52 s			
D_2	$2 \cdot 10^{-19}$	$1,12 \cdot 10^{-15}$	$3,31 \cdot 10^{-13}$	$2,04 \cdot 10^{-11}$	$4,46 \cdot 10^{-10}$
$t_2 = \frac{l^2}{2D_2}$	$5,62 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^6$ 945 heures ≠ 40 jours	$5,51 \cdot 10^4$ un peu plus de 15 heures	$2,52 \cdot 10^3$ s soit 42 minutes

TABLEAU A-V,1
DONNEES THERMODYNAMIQUES SELECTIONNEES

n°	Réaction	ΔG° (cal)	Constante d'équilibre	Référence
1	$<C> + 1/2 (O_2) \rightarrow (CO)$	-28400-20,0 T **		1
2	$<C> \rightarrow [C]_\alpha$	-26760-21 T **		2
3	$1/2 (O_2) \rightarrow [O]_\alpha$	- 4400-12,8 T **		1
4	$\frac{2}{5}<Ta> + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow \frac{1}{5}<Ta_2O_5>$	-21000-12,3 T **		
5	$2<Ta> + <C> \rightarrow <Ta_2C>$	-89000+21,1 T **	$\log C_O - 1/2 \log P_{O_2} = -2,61 + 19500/T$	1 *
6	$<Ta_2C> \rightarrow 2<Ta> + [C]_\alpha$	-89700+18,6 T **	$\log C_O - 1/2 \log P_{O_2} = -2,61 + 19500/T$	3 *
7	$\frac{1}{5}<Ta_2O_5> \rightarrow \frac{2}{5}<Ta> + [O]_\alpha$	-89000+11,9 T **	$\log C_O - 1/2 \log P_{O_2} = -2,59 + 19350/T$	
8	$[O]_\alpha + [C]_\alpha \rightarrow (CO)$	-96000+19,3 T **	$\log P_{O_2} = 8,4 - 41700/T$	1, 2
9	$\frac{1}{2} (O_2) \rightarrow (O)$	-30200-9,26 T **		1
10	$[O]_\alpha \rightarrow (O)$	-47000+0,5 T **		2
11	$<Ta> + [O]_\alpha \rightarrow (TaO)$	+25800-3,5 T **	$\log C_C = 2,78 - 5650/T$	1 *
12	$<Ta> + 2[O]_\alpha \rightarrow (TaO_2)$	+26000-12,8 T **	$\log C_C = 2,78 - 5650/T$	
		+ 7000+1,8 T **	$\log C_O = 1,61 - 1530/T$	
		+ 7000-7,4 T **	$\log C_O = 1,61 - 1530/T$	
		+65300-10,2 T **	$\log \frac{P_{CO}}{C_C \cdot C_O} = 2,22 - 14200/T$	1 *
		+65000-28,3 T **	$\log \frac{P_{CO}}{C_C \cdot C_O} = 6,15 - 14100/T$	1 *
		+83200-20,6 T **	$\log \frac{P_{CO}}{C_C \cdot C_O} = 4,48 - 18100/T$	
		+60600-16,0 T **		1
		+149600-27,9 T **	$\log P_O - \log C_O = 6,07 - 32500/T$	
		+149600-37,1 T **	$\log P_O - \log C_O = 6,12 - 32700/T$	1
		+132000-36,6 T **	$\log P_{TaO} - \log C_O = 7,96 - 28700/T$	1 *
		+132500-27,5 T **	$\log P_{TaO} - \log C_O = 5,97 - 28800/T$	1 *
		+112000-38,4 T **	$\log P_{TaO_2} - 21 \log C_O = 8,35 - 24400/T$	1 *
		+112800-20,3 T **	$\log P_{TaO_2} - 21 \log C_O = 4,42 - 24500/T$	1 *

TABLEAU A-V,1 (suite)

n°	Réaction	ΔG° (cal)	Constante d'équilibre	Référence
13	$\langle Ta \rangle \rightarrow (Ta)$	+190000-40 T	$\log P_{Ta} = 8,70-41300/T$	1
14	$\langle Ta \rangle + \langle C \rangle \rightarrow \langle Ta\bar{C} \rangle$	- 35600+1,6 T		2
15	$\langle Ta \rangle + \langle C \rangle \rightarrow \langle \bar{Ta}C \rangle$	- 31000+1,6 T		2
16	$\langle C \rangle + (O_2) \rightarrow (CO_2)$	- 94260-0,3 T	$\log P_{CO_2} - \log P_{O_2} = 0,065+20500/T$	2

Légende du tableau

Symboles	Signification	Etat standard de référence
$\langle \rangle$	élément solide	corps pur, sous 1 atm.
$()$	élément gazeux	gaz parfait hypothétique, sous 1 atm.
$[]_\alpha$	élément dissous dans la solution solide α	solution contenant 1 at % du soluté

P_i pression partielle du gaz i, en atm.

C_i concentration en soluté i, en at %

T température absolue en degré K

★ signale des données bibliographiques incohérentes

★★ signale les valeurs considérées comme les plus probables. Lorsqu'aucune référence n'est donnée, la valeur indiquée a été recalculée à partir des courbes de E. FROMM (1) donnant la solubilité limite de O et de C dans Ta (ces courbes qui sont en bon accord avec celles d'autres auteurs (4,5) conduisent à des valeurs de ΔG° très différentes de celles annoncées par E. FROMM dans (1)).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. FROMM - J. Less. Com. Met. 14 (1968) 113
- 2 W.L. WORELL et al. - J. Phys. Chem. 68 (1964) 952
- 3 E. FROMM, H. JEHN - Vacuum 19 (1969) 191
- 4 P. KOFSTAD - J. Less. Com. Met. 7 (1964) 241
- 5 E.K. STORMS - The Refractory Carbides, Acad. Press (1967)

NOM DE L'ETUDIANT : TARDIF André

Nature de la thèse : Docteur es Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, 1^e 12.1.1972

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I

